

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年11月29日 (29.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/90254 A1

- (51) 国際特許分類: C09B 61/00, 67/54, A23L 1/27 [JP/JP]. 新保国之 (SHINBO, Kuniyuki) [JP/JP]: 〒561-0828 大阪府豊中市三和町1丁目1番11号 三栄源エフ・エフ・アイ株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03698
- (22) 国際出願日: 2001年4月27日 (27.04.2001) (74) 代理人: 三枝英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.): 〒541-0045 大阪府大阪府中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (30) 優先権データ:
特願2000-157474 2000年5月26日 (26.05.2000) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三栄源エフ・エフ・アイ株式会社 (SAN-EI GEN F.F.I., INC.) [JP/JP]; 〒561-0828 大阪府豊中市三和町1丁目1番11号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 湯川千代樹 (YUKAWA, Chiyoki) [JP/JP]. 市 隆人 (ICHI, Takahito) [JP/JP]. 柴原 靖 (SHIBAHARA, Yasushi)

[続葉有]

(54) Title: DEODORIZED COLORANT OF BRASSICACEAE PLANT

(54) 発明の名称: 脱臭アブラナ科植物色素

(57) Abstract: A colorant of a plant belonging to the family *Brassicaceae* which has no or significantly reduced smell originating in the *Brassicaceae* plant; a colorant preparation containing this colorant; and a process for producing the odorless or almost odorless colorant of the *Brassicaceae* plant as described above. This colorant can be prepared by treating an adsorbed extract containing the colorant of the *Brassicaceae* plant by at least one method selected from among adsorption, ion exchange resin-treatment, acid-treatment and membrane separation to thereby give a smell component concentration of 100 ppm or less in case where the color value $E^{10\%}_{1cm}$ is 80.

(57) 要約:

本発明は、アブラナ科植物に由来する臭いが全くしないか若しくは有意に低減されてなるアブラナ科植物色素並びに該色素を含有する色素製剤を提供する。また、本発明はかかる無臭または微臭のアブラナ科植物色素の製造方法を提供する。かかる色素は、色価: $E^{10\%}_{1cm} = 80$ とした場合に、含まれる香氣成分濃度が100ppm以下となるように、アブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液に対して、吸着処理、イオン交換処理、酸処理または膜分離処理の少なくとも一処理を行うことにより調製することができる。



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

1

明 細 書

脱臭アブラナ科植物色素

技術分野

5 本発明は、無臭若しくは臭いが有意に低減された微臭のアブラナ科植物色素、及び該色素を含有する色素製剤に関する。更に本発明は、長期保存または光や熱の影響によって生じ得る経時的な臭いの発現が有意に抑制されてなる無臭若しくは微臭のアブラナ科植物色素、及び該色素を含有する色素製剤に関する。また、本発明はかかる無臭若しくは微臭のアブラナ科植物色素の製造方法に関する。

10

背景技術

 アントシアニン系色素であるアブラナ科植物色素は、主に飲料などの食品の着色に広く使用されている色素である。しかしながら、当該アブラナ科植物色素は、原料として用いるアブラナ科植物に起因して特有の野菜臭あるいは漬物臭といった臭いを有する。このため、例えば食品や化粧品等の製品に使用する際、その臭いや香気これらの製品の風味、味または香りに悪影響を及ぼす場合がある。

15

 このため、従来から食品などに添加してもアブラナ科植物由来の臭いが感じられないほどに香気が低減されてなるアブラナ科植物色素製剤が求められており、これまでに各種の精製方法が検討され実施されている。例えば、紫甘らの抽出液を吸着樹脂あるいはイオン交換樹脂で処理する方法（特公昭 62-18581 号）、水溶性食用色素を有機溶媒や超臨界状態の炭酸ガスで抽出する方法（特公平 4-48420 号）、あるいはアントシアニン系色素を含む水やアルコール溶液を陽イオン交換樹脂、シリカゲル（脱臭処理）及び分子量約 20, 000 以上の分子を除去する限外濾過膜などを用いて処理する方法（特公平 4-41185 号）などが、提案されている。

20

25

 しかしながら、このような処理によって製造されるアブラナ科植物色素を含む色素製剤は、未処理の色素製剤に比べて確かに臭いは低減されてい

るものの、未だ満足できる色素製剤といえないのが実情である。

また、従来のアブラナ科植物色素製剤は、加熱や長期保存によって香気が発現して徐々に臭いが強くなる、所謂「匂い戻り現象」が発生するという問題が指摘されているが、上記種々の処理によってもかかる「匂い戻り現象」という問題は未だ解消されていない。

発明の開示

本発明は食品、医薬品、医薬部外品または化粧品などの各種製品の風味や香味に対して長期にわたって影響を与えることなく、これらの製品に安心して配合使用できるアブラナ科植物色素製剤を提供することを目的とするものである。

具体的には、本発明は第1に、アブラナ科植物に由来する臭いを有しないか若しくは当該臭いが有意に低減されてなるアブラナ科植物色素、並びに該色素を含有する色素製剤を提供することを目的とする。第2に本発明は、加熱や長期保存によっても所謂「匂い戻り現象」といった経時変化のない安定性に優れたアブラナ科植物色素、並びに該色素を含有する色素製剤を提供することを目的とする。第3に本発明は、上記の無臭若しくは微臭のアブラナ科植物色素を製造する方法を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、アブラナ科植物色素製剤に関する従来の問題点を解決すべく、日夜鋭意検討していたところ、本発明の方法によればアブラナ科植物に含まれる悪臭や異臭の原因となる香気成分を有意に除去することができ、無臭若しくは微臭のアブラナ科植物色素が調製できることを見出した。さらにこのようにして得られたアブラナ科植物色素は、加熱や長期保存によっても「匂い戻り現象」を生じないことを見出した。そして、これらの知見から当該アブラナ科植物色素を原料とすることによって、無臭若しくは微臭であって経時的安定性に優れたアブラナ科植物色素製剤が調製できることを確認した。

本発明はかかる知見に基づいて、完成したものである。

すなわち本発明は下記 (1) ~ (8) に掲げるアブラナ科植物色素である：

(1). 色価を

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 80$$

5 とした場合に、含まれる香気成分濃度が 100 ppm 以下であるアブラナ科植物色素。

(2). 色価を

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 80$$

10 とした場合に、含まれる香気成分濃度が 50 ppm 以下であるアブラナ科植物色素。

(3). 色価を

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 80$$

 とした場合に、含まれる香気成分濃度が 20 ppm 以下であるアブラナ科植物色素。

15 (4). 上記香気成分が、ジメチルジスルフィッド、ジメチルトリスルフィッド、3-ブテンニトリル、4-ペンテンニトリル、3-フェニルプロパンニトリル、4-(メチルチオ)ブタンニトリル、5-(メチルチオ)ペンタンニトリル、ヘキサノール、2-ヘキセナール、*cis*-3-ヘキセナール、4-ビニルフェノール、フェニルアセトアルデヒドおよび酢酸よりなる群から選択されるいずれか少なくとも一種である (1) 記載のアブラナ科植物色素。

(5). 色価を

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 80$$

25 とした場合に、含まれるジメチルジスルフィッド及び/又はジメチルトリスルフィッドの濃度が、総量で 0.1 ppm 以下であるアブラナ科植物色素。

(6). 色価を

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 80$$

 とした場合に、含まれる 3-ブテンニトリル、4-ペンテンニトリル、3

ーフェニルプロパンニトリル、4-(メチルチオ)ブタンニトリル、5-(メチルチオ)ペンタンニトリル、ヘキサノール、2-ヘキセナール、*cis*-3-ヘキセナール、4-ビニルフェノール、フェニルアセトアルデヒドまたは酢酸の各濃度がそれぞれ1 ppm以下である、(5)記載のアブラナ科植物色素。

(7). アブラナ科植物色素が、赤キャベツ、赤ダイコン、二十日ダイコン、西洋ダイコン、クロダイコン、赤カブ、ケール、ブロッコリー、カリフラワー、メキャベツ、コールラビー、クロガラシ、葉ボタン及び高菜に由来する色素よりなる群から選択されるいずれか少なくとも一種であることを特徴とする(1)に記載のアブラナ科植物色素。

さらに本発明は、上記(1)～(7)に記載のアブラナ科植物色素を含む色素製剤である。かかる態様としては下記の(8)及び(9)を挙げることができる。

(8). 溶液状であるアブラナ科植物色素製剤。

(9). アブラナ科植物色素を1～90重量%の割合で含有するアブラナ科植物色素製剤。

また、本発明は、下記(10)～(24)に掲げる、上記高度に精製されたアブラナ科植物色素の製造方法に関する：

(10). アブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液に対して、吸着処理、イオン交換処理、酸処理及び膜分離処理よりなる群から選択される少なくとも一種の処理を行うことを特徴とする、無臭若しくは微臭のアブラナ科植物色素の製造方法。

(11). アブラナ科植物色素抽出液が、アブラナ科植物を酸性抽出溶媒中で細断しながら抽出するか、アブラナ科植物の細断物を酸性抽出溶媒に入れて浸漬抽出することによって得られるものである、(10)記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

(12). 酸性抽出溶媒のpHが1～4である、(11)記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

(13). アブラナ科植物色素抽出液が、アブラナ科植物を酸性抽出溶媒

に浸漬し、然る後、加熱処理を施すことによって得られるものである、(1

1) 記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

(14). 酸処理が、食品添加物として使用される酸を用いた処理である、

(10) 記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

5 (15). 酸処理が、硫酸、塩酸、リン酸及び硝酸よりなる群から選択される少なくとも1種の無機酸を用いた処理である、(10) 記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

(16). 酸処理が、アブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液または各種処理後の処理液をpH1~4の条件下に曝すことからなるものである、

10 (10) 記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

(17). 膜分離処理が、メンブランフィルター膜処理、限外濾過膜処理、逆浸透膜処理、電気透析膜処理、イオン選別膜処理及びイオン交換膜処理よりなる群から選択される少なくとも一種の処理である、(10) 記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

15 (18). アブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液を、脱蛋白処理した後膜分離処理を行うことを特徴とする、無臭または微臭のアブラナ科植物色素の製造方法。

(19). 上記膜分離処理が、逆浸透膜処理または限外濾過膜処理のいずれか少なくとも一方の処理である、(18) 記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

20 (20). 上記膜分離処理が、分画分子量が2000~4000である膜を使用した処理である、(18) 記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

(21). 脱蛋白処理が、イオン交換処理、抽出処理、膜分離処理及びゲルろ過処理よりなる群から選択される少なくとも一種の処理である、(18) 記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

25 (22). 脱蛋白処理として用いる膜分離処理が分画分子量が $10^4 \sim 10^6$ である膜を使用した処理である、(21) 記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

(24). 膜分離処理前に酸処理を行う、(18) 記載のアブラナ科植物色

素の製造方法。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1において調製した赤キャベツ色素製剤（図1、A）と
5 比較例1において調製した赤キャベツ色素製剤（図1、B）に含まれる香
気成分量を、ガスクロマトグラフィー・質量分析計（GC-MS）で測定した
結果を示す図である。なお、図B中、①のピークは 4-ペンテンニトリル、
②のピークは酢酸、③のピークは 5-(メチルチオ)ペンタンニトリル、④
のピークは 3-フェニルプロパンニトリル、ISのピークは内部標準物質
10 である 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール（BHT）をそれぞれ示す。ま
た、図中、縦軸は、強度（Abundance）、横軸は保持時間（retention time）
を示す。

図2は、実施例4において調製した赤ダイコン色素製剤（図2、A）と
従来の赤ダイコン色素製剤（図2、B）に含まれる香気成分量を、ガスク
15 ロマトグラフィー・質量分析計（GC-MS）で測定した結果を示す図である。
なお、図B中、①のピークはヘキサナール、②のピークは *cis*-3-ヘキセナ
ール、③のピークは酢酸、④のピークは 4-ビニルフェノール、ISのピー
クは内部標準物質である 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール（BHT）を
それぞれ示す。また、図中、縦軸は、強度（Abundance）、横軸は保持時間
20 （retention time）を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、原料として用いるアブラナ科植物に由来する臭いを有しない
か、若しくは当該臭いが有意に低減されてなる、無臭若しくは微臭のアブ
25 ラナ科植物色素である。

本発明において、アブラナ科植物色素とはアブラナ科（Family
Brassicaceae）に属する植物を原料として得られる色素を広く意味するも
のである。好ましくはアブラナ科植物に由来するアントシアニン系色素で
あり、該アントシアニン系色素を含有する赤系色素及び赤紫色系色素も当

該色素に包含される。

ここでアブラナ科植物としては、特に限定はされないが、赤キャベツ（甘
藍、*Brassica oleracea* L. var. *capitata* DC）、ブロッコリー（*Brassica*
oleracea L. var. *italica* Plen.）、カリフラワー（*Brassica oleracea* L.
var. *botrytis* gr.）、メキャベツ（*Brassica oleracea* L. var. *gemmifera*
Zenher）、コールラビー（*Brassica oleracea* L. var. *caulorapa* DC）、ケ
ール（*Brassica oleracea* L. var. *acephala* gr.）、葉ボタン（*Brassica*
oleracea L. var. *acephala* DC）、赤カブ（*Brassica rapa*）、クロガラシ
（*Brassica nigra*）、及び高菜（*Brassica juncea*）等のアブラナ科アブラ
ナ属に属する植物；赤ダイコン（*Raphanus sativus* L.）、二十日ダイコン
（*Raphanus sativus* var. *radicula*）、西洋ダイコン（*Raphanus sativus* var.
major）、クロダイコン（*Raphanus sativus* var. *niger*）などのアブラナ科
ダイコン属に属する植物；などを例示することができる。

本発明において色価（ $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ ）とは、当該対象のアブラナ科植物色素
を含有する溶液（緩衝液 pH 3.0）の可視部での極大吸収波長（530
nm付近）における吸光度を測定し（測定セル幅：1cm）、該吸光度を10
w/v% アブラナ科植物色素含有溶液の吸光度に換算した数値である。

また本発明において香気成分とは、各種のアブラナ科植物に含まれる香
気成分、特に悪臭や異臭の原因となる香気成分を意味するものである。特
に制限されないが、具体的にはジメチルジスルフィッド、ジメチルトリス
ルフィッド、3-フテンニトリル、4-ペンテンニトリル、3-フェニ
ルプロパンニトリル、4-(メチルチオ)ブタンニトリル、5-(メチルチ
オ)ペンタンニトリル、ヘキサノール、2-ヘキセナール、*cis*-3-ヘキ
セナール、4-ビニルフェノール、フェニルアセトアルデヒドまたは酢酸
を挙げることができる。

本発明が対象とするアブラナ科植物色素は、当該色素の色価を

$$E^{10\%}_{1\text{cm}} = 80$$

に調整した場合に、該色素中に含まれる上記香気成分の総濃度が100
ppm 以下であることを特徴とするものである。好ましくは50ppm 程度以

下、より好ましくは20 ppm 程度以下である。香気成分の濃度は色価にほぼ比例するものである。よって、本発明が対象とするアブラナ科植物色素は、色素を上記色価に調整した場合に香気成分の総濃度が上記範囲にあるものであればよく、色素自体が上記色価を有する必要はない。

5 本発明のアブラナ科植物色素として好ましくは、その色価を上記のように調整した場合に、該色素中に含まれるジメチルジスルフィッド及び／またはジメチルトリスルフィッドの濃度が、総量で0.1 ppm 程度以下であるものである。これらの成分は、アブラナ科植物に含まれる揮発性香気成分であって、匂い閾値が非常に小さく僅かに含まれるだけで異臭を発する。
10 よって、アブラナ科植物色素における悪臭の主原因となる。この場合において、更に、アブラナ科植物色素に含まれ得る上記の他の各香気成分（3-ブテンニトリル、4-ペンテンニトリル、3-フェニルプロパンニトリル、4-(メチルチオ)ブタンニトリル、5-(メチルチオ)ペンタンニトリル、ヘキサノール、2-ヘキセナール、*cis*-3-ヘキセナール、4-
15 ビニルフェノール、フェニルアセトアルデヒド、酢酸)の濃度がそれぞれ1 ppm程度以下であることがより好ましい。

 このように香気成分の含有量が極めて低減されることによって、無臭化若しくは微臭化された本発明のアブラナ科植物色素は、アブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液に対して、吸着処理、イオン交換処理、酸処理、抽出処理または膜分離処理のいずれか一種またはこれらの処理を任意に2
20 種以上組み合わせて行うことによって製造取得することができる。

 従って、本発明は上記無臭若しくは微臭化されたアブラナ科植物色素（脱臭アブラナ科植物色素）の製造方法を提供する。なお、当該本発明の製造方法は、別の観点から、アブラナ科植物の色素抽出液に含まれる異臭
25 もしくは悪臭の原因成分、特にジメチルジスルフィッド、ジメチルトリスルフィッド、3-ブテンニトリル、4-ペンテンニトリル、3-フェニルプロパンニトリル、4-(メチルチオ)ブタンニトリル、5-(メチルチオ)ペンタンニトリル、ヘキサノール、2-ヘキセナール、*cis*-3-ヘキセナール、4-ビニルフェノール、フェニルアセトアルデヒドまたは酢酸の

香気成分を除去若しくは低減するために有用な、アブラナ科植物色素の精製方法と言い換えることもできる。また当該本発明の製造方法は、更に別の観点からアブラナ科植物色素の脱臭方法と言い換えることができる。

本発明の製造方法において用いられるアブラナ科植物の色素抽出液としては、前述する各種のアブラナ科植物の植物体の溶媒抽出物が用いられる。抽出に用いられる植物部位は、目的とする色素、特にアントシアニン系色素が含まれる部位であればよく、全草またはその一部（例えば根、茎、葉、果実（種子）、花卉、花蕾等）の別を特に問うものではない。なお、上記植物体にはアブラナ科植物のカルスも包含される。当該植物の全草又はその一部はそのまま（生）若しくはその破砕物（粗末、細切物等）として抽出操作に付してもよいし、また乾燥後、必要に応じて破砕物（粉体物等）として抽出操作に付してもよい。

上記抽出に用いられる溶媒としては、特に制限されないが、好適にはアルコール、水またはこれらの混合液を用いることができる。なお、アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール及びイソプロピルアルコール、ブタノール等の炭素数1～4の低級アルコールを例示することができる。好ましくは水または含水アルコールである。なお、含水アルコールはアルコール含有量が40容量%以下のものが好ましい。

また、抽出に使用する溶媒として酸性溶液、具体的には、pH1～4、好ましくはpH1～3の範囲に調整された酸性溶液を使用することもできる。

かかる酸性溶液は、抽出溶媒に塩酸、硫酸、硝酸若しくはリン酸等の無機酸、またはクエン酸、酢酸、リンゴ酸若しくは乳酸等の有機酸を配合することによって調製することができる。なお、抽出溶媒に配合する無機酸または有機酸の量は、上記pH範囲を有することを限度として、特に制限されないが、0.01～10重量%の範囲で適宜調整されることが好ましい。

抽出方法としては、一般に用いられる方法を任意に採用することができる。制限はされないが、例えば溶媒中にアブラナ科植物の全草若しくは部分（そのまま若しくは粗末、細切物）、又はそれらの乾燥物（乾燥細断物

(粉末などの粉碎物)を含む)を冷浸、温浸等によって浸漬する方法、加温し攪拌しながら抽出を行い、濾過して抽出液を得る方法、またはパーコレーション法等を挙げることができる。

5 好適な抽出方法は、酸性条件下での抽出である。かかる酸性条件下での抽出は、アブラナ科植物の全草若しくは部分(そのまま若しくは粗末、細切物)又はそれらの乾燥物(乾燥細断物(粉末などの粉碎物)を含む)を前述の酸性抽出溶媒を用いて上記各種の抽出処理を行うことによって実施できる。好ましくは、酸性抽出溶媒中でアブラナ科植物の全草若しくは部分(生または乾燥物)を細断しながら抽出する方法、またはアブラナ科植物の全草若しくは部分(生または乾燥物)を細断した後に酸性抽出溶媒に浸漬して抽出する方法等を挙げることができる。なお、この場合、100℃以下に加熱した酸性抽出溶媒を用いて抽出処理を行うこともできる。

10 より好適には、アブラナ科植物の全草若しくは部分(生または乾燥物)の細断物をpH1~4の酸性抽出溶媒中に浸漬し、その後、100℃以下の温度で加熱処理を施す抽出方法である。

15 得られた抽出液は、必要に応じて濾過、共沈または遠心分離によって固形物を除去した後、そのまま若しくは濃縮して、吸着処理に供される。

20 吸着処理は、常法に従って行うことができ、例えば活性炭、シリカゲルまたは多孔質セラミックなどによる吸着処理;スチレン系のデュオライト S-861(商標 Duolite, U.S.A. ダイヤモンド・シャムロック社製、以下同じ)、デュオライト S-862、デュオライト S-863 又はデュオライト S-866;芳香族系のセパビーズ SP70(商標、三菱化学(株)製、以下同じ)、セパビーズ SP700、セパビーズ SP825;ダイヤイオン HP10(商標、三菱化学(株)製、以下同じ)、ダイヤイオン HP20、ダイヤイオン HP21、ダイヤイオン HP40、及びダイヤイオン HP50;あるいはアンバーライト XAD-4(商標、オルガノ製、以下同じ)、アンバーライト XAD-7、アンバーライト XAD-2000などの合成吸着樹脂を用いた吸着処理を挙げることができる。

25 本発明で用いられる吸着処理液は、アブラナ科植物色素抽出液が付されて色素成分を吸着した樹脂担体を例えば含水アルコールなどの適当な溶

媒で洗浄することによって、回収取得することができる。含水アルコールとしては、通常1～20容量%程度のエタノールを含有する水を好適に例示することができる。

5 かくして得られるアブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液は、次いで吸着処理、イオン交換処理、酸処理、抽出処理または膜分離処理等の各種の処理に供される。好ましくは吸着処理、イオン交換処理、酸処理または膜分離処理である。

吸着処理としては、前述する処理を挙げることができる。

10 またイオン交換処理は、特に制限されず慣用のイオン交換樹脂（陽イオン交換樹脂または陰イオン交換樹脂）を用いて常法に従って行うことができる。例えば陽イオン交換樹脂としては、制限されないがダイヤイオン SK1B（商標、三菱化学（株）製、以下同じ）、ダイヤイオン SK102、ダイヤイオン SK116、ダイヤイオン PK208、ダイヤイオン WK10、ダイヤイオン WK20 などが、また陰イオン交換樹脂としては、制限されないがダイヤイオン SA10A（商標、三菱化学（株）製、以下同じ）、ダイヤイオン SA12A、ダイヤイオン SA20A、ダイヤイオン PA306、ダイヤイオン WA10、ダイヤイオン WA20 などが例示される。

15 また本発明でいう酸処理は、アブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液若しくは上記の各種処理（吸着処理、イオン交換処理、抽出処理または膜分離処理等）が施された処理液を pH 1～4、好ましくは pH 1～3 の酸性条件下に曝すことによって実施できる。酸処理は、具体的には上記処理液に酸を添加配合することによって簡便に行うことができる。かかる酸としては、食品添加物として通常使用される酸であれば特に制限されず、かかる中から任意に選択使用することができる。例えばクエン酸、酢酸、リンゴ酸、乳酸等の有機酸または硫酸、塩酸、リン酸、硝酸等の無機酸を例示
20 25 することができる。好ましくは食品添加物として通常使用される無機酸を用いた酸処理である。

かかる酸処理を行う温度条件は特に制限されず、通常5～100℃の範囲から適宜選択使用することができる。例えば20～100℃や40～1

00℃の範囲を例示することができる。酸処理時間も特に制限されず、通常1～300分の範囲から適宜選択することができる。一般に高温下での酸処理であればより短い処理時間で十分であり、よって例えば40～100℃での酸処理の場合は5～60分の範囲から処理時間を採択することができる。なおこの時、処理液は攪拌してもしなくても特に制限されない。

また本発明において抽出処理とは、特に制限はされないが、炭酸ガス、エチレン、プロパン等の液体をアブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液若しくは上記の各種処理（吸着処理、イオン交換処理、酸処理または膜分離処理等）が施された処理液に臨界点以上の温度、圧力下の密閉系装置内で接触させる方法を挙げることができる。

さらに本発明でいう膜分離法とは、膜による濾過方法を広く意味するものであり、例えばメンブレンフィルター（MF）膜、限外濾過（UF）膜、逆浸透膜（NF）および電気透析膜などの機能性高分子膜を用いた濾過処理を挙げることができる。また膜分離法としてはこれらの膜を利用した限外濾過法や逆浸透膜法などのほか、イオン選別膜による濃度勾配を利用した透析法、隔膜としてイオン交換膜を使用し電圧を印加する電気透析法などが知られている。工業的には逆浸透膜法による膜分離法が好ましい。かかる膜分離法に用いられる膜材料としては、天然、合成、半合成の別を問わず、例えばセルロース、セルロース・ジ・アセテート若しくはトリ・アセテート、ポリアミド、ポリスルホン、ポリスチレン、ポリイミド、ポリアクリロニトリルなどを挙げることができる。

本発明で用いる膜分離法には、分画分子量が例えば $10^4 \sim 10^6$ の範囲にある膜を用いて高分子化合物を分離除去する処理方法と、分画分子量が約2,000～4,000程度、好ましくは3,000程度の膜を用いて低分子化合物を分離除去する処理方法が含まれる。前者の方法として具体的にはNTU-3150膜、NTU-3250膜、NTU-3550膜、NTU-3800 UF膜（以上、日東電工製）；Cefilt-UF（日本ガイシ製）；AHP-2013膜、AHP-3013膜、AHP-1010膜（以上、旭化成製）；等を利用した限外濾過（UF）膜処理を挙げることができ、また後者の方法として具体的にはNTR-7250膜、NTR-7410膜、NTR-7430膜、

NTR-7450 膜（以上、日東電工製）；AIP-3013 膜、ACP-3013 膜、ACP-2013 膜、AIP-2013 膜、AIO-1010 膜（以上、旭化成製）などの膜を利用した逆浸透膜（分画分子量 3,000 程度）処理を挙げることができる。

5 これらの各種処理は、1 種単独で行っても、また 2 種以上を任意に組み合わせで行ってもよく、また同一処理を、同一もしくは異なる条件で、繰り返し実施してもよい。

好ましい処理方法は、特に制限されないが、アブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液を脱蛋白処理し、ついでこの脱蛋白処理した処理色素液について膜分離処理を行う方法である。

10 脱蛋白処理は、前述する抽出処理、イオン交換処理または限外濾過膜等を利用した膜分離処理によって実効的に行うことができる。なお、この場合、膜分離処理は、高分子化合物の分離除去に使用される分画分子量約 $10^4 \sim 10^6$ の範囲にある膜を用いた処理を好適に採用することができる。ただし、脱蛋白処理は、これらの方法に限定されることなく、ゲルろ過処理など
15 の常法の脱蛋白処理に従って行うこともできる。

また、必要に応じて上記脱蛋白処理後に更に吸着処理を行うこともできる。好ましい処理方法としては、脱蛋白処理した処理色素液を、必要に応じて吸着処理し、次いで酸処理し、斯くして得られる処理色素液に対して膜分離処理を行う方法を挙げることができる。なお、ここで膜分離処理は、
20 好ましくは逆浸透膜処理または限外濾過膜処理であり、より好ましくは逆浸透膜処理である。また、当該膜分離処理は、分画分子量が 2,000～4,000、好ましくは 3,000 付近である膜を用いて行うことが好ましい。

かくして得られる本発明のアブラナ科植物色素は、異臭あるいは悪臭の原因となる、前述のアブラナ科植物由来の香気成分が効果的に除去されて
25 なるものであって、これによって無臭か若しくは食品に配合してもその風味に殆ど影響しない程度に臭いが低減されてなる微臭のアブラナ科植物色素を提供することができる。また、上記方法によって得られる本発明のアブラナ科植物色素は、加熱や長期保存によっても所謂「匂い戻り現象」といった経時変化を生じないものである。これは、拘束はされないが、上

記本発明の製造方法によって、異臭や悪臭を発現し得る香気成分の前駆体が分解されたかまたは除去されたためと考えられる。

本発明のアブラナ科植物色素は、水、エタノール、プロピレングリコールなどのアルコール、その他の溶媒に溶解若しくは分散（乳化）した溶液状態、若しくは乾燥状態（粉状、顆粒状、錠剤状、丸剤状など）の色素製

剤として調製することができる。好ましくは、溶液の形態である。

従って、本発明は上記のアブラナ科植物色素を含有する色素製剤を提供するものである。

当該色素製剤は、上記本発明のアブラナ科植物色素だけからなるものであってもよいし、また上記アブラナ科植物色素に加えて、食品衛生上許容される担体や各種の添加剤が配合されていてもよい。

かかる担体及び添加剤として、具体的には、例えばデキストリン、乳糖、粉末水飴の他、色素・色素製剤に通常用いられる保存剤（酢酸ナトリウム、プロタミンなど）、安定剤（燐酸ナトリウム、メタ燐酸ナトリウムなど）または酸化防止剤（ルチン、アスコルビン酸など）などの食品添加物を挙げることができる。

本発明の色素製剤が各種担体や添加剤などを含有する場合、該色素製剤中に含まれる上記アブラナ科植物色素の配合割合は、特に制限されないが、通常1～90重量%、好ましくは10～60重量%を例示することができる。

本発明の色素製剤は、食品、医薬品、医薬部外品、化粧品及び飼料などの赤色系または赤紫色系の着色料として、特に天然着色料として有用である。

本発明の色素製剤は、制限されないが、食品としては、着色、即ち色を有するものであれば特に制限されず、例えばアイスクリーム、アイスマイルク、ラクトアイス、シャーベット、氷菓等の冷菓類；乳飲料、乳酸菌飲料、果汁入り清涼飲料、炭酸飲料、果汁飲料、粉末飲料等の飲料類；カスタードプリン、ミルクプリン、果汁入りプリン等のプリン類、ゼリー、ババロア及びヨーグルト等のデザート類；チューインガムや風船ガム等のガム類

(板ガム、糖衣状粒ガム)；マーブルチョコレート等のコーティングチョコレートその他、イチゴチョコレート、ブルーベリーチョコレート及びメロンチョコレート等の風味を付加したチョコレート等のチョコレート類；ハードキャンディー（ボンボン、バターボール、マーブル等を含む）、ソフトキャンディー（キャラメル、ヌガー、グミキャンディー、マシュマロ等を含む）、ドロップ、タフィ等のキャラメル類；ハードビスケット、クッキー、おかき、煎餅等の焼き菓子類；浅漬け、醤油漬け、塩漬け、味噌漬け、粕漬け、麴漬け、糠漬け、酢漬け、芥子漬、もろみ漬け、梅漬け、福神漬、しば漬、生姜漬、朝鮮漬、梅酢漬け等の漬物類；セパレートドレッシング、ノンオイルドレッシング、ケチャップ、たれ、ソースなどのソース類；ストロベリージャム、ブルーベリージャム、マーマレード、リンゴジャム、杏ジャム、プレザーブ等のジャム類；赤ワイン等の果実酒；シロップ漬のチェリー、アンズ、リンゴ、イチゴ等の加工用果実；ハム、ソーセージ、焼き豚等の畜肉加工品；魚肉ハム、魚肉ソーセージ、魚肉すり身、蒲鉾、竹輪、はんぺん、薩摩揚げ、伊達巻き、鯨ベーコン等の水産練り製品；うどん、冷麦、そうめん、ソバ、中華そば、スパゲッティ、マカロニ、ビーフン、はるさめ及びワンタン等の麺類；その他、各種総菜及び蒲鉾、麩、田麩等の種々の加工食品を挙げることができる。

なお、飲食物における着色は、飲食物に人為的に色素を添加して着色したものでなく、果汁等のように、飲食物の材料に本来含まれる色素に由来して着色しているものまでもが広く包含される。

また医薬品においては、一例として各種錠剤、カプセル剤、ドリンク剤、トローチ剤、うがい薬などの着色料として、医薬部外品においては、一例として歯磨き剤、口中清涼剤、口臭予防剤などの着色料として、化粧品においては、一例としてスキンローション、口紅、日焼け止め化粧品、メイクアップ化粧品などの着色料として、飼料においては、一例としてキャットフードやドッグフードなどの各種ペットフード、観賞魚用若しくは養殖魚の餌などに使用することができる。

なお本発明には、下記の態様が包含される：

(a). アブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液に対して、吸着処理、イオン交換処理、pH調整処理、抽出処理及び膜分離処理よりなる群から選択される少なくとも一種の処理を行うことを特徴とする、アブラナ科植物色素の精製方法。

5 (b). アブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液を、脱蛋白処理した後に膜分離処理を行うことを特徴とする、アブラナ科植物色素の精製方法。

(c). 脱蛋白処理が、イオン交換処理、抽出処理、膜分離処理及びゲルろ過処理よりなる群から選択される少なくとも一種の処理である、(b)記載のアブラナ科植物色素の精製方法。

10 (d). 膜分離処理前にpH調整処理を行う、(b)記載のアブラナ科植物色素の精製方法。

(e). アブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液に対して、吸着処理、イオン交換処理、pH調整処理、抽出処理及び膜分離処理よりなる群から選択される少なくとも一種の処理を行うことを特徴とする、アブラナ科植物色素の脱臭方法。

15

(f). アブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液を、脱蛋白処理した後に膜分離処理を行うことを特徴とする、アブラナ科植物色素の脱臭方法。

(g). 脱蛋白処理が、イオン交換処理、抽出処理、膜分離処理及びゲルろ過処理よりなる群から選択される少なくとも一種の処理である、(e)記載のアブラナ科植物色素の脱臭方法。

20

(h). 膜分離処理前にpH調整処理を行う、(e)記載のアブラナ科植物色素の脱臭方法。

(i). 色価を

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 80$$

25

とした場合に、含まれる香気成分濃度が100ppm以下であるアブラナ科植物色素の食用着色料としての使用。

(j). 上記香気成分が、ジメチルジスルフィッド、ジメチルトリスルフィッド、3-フテンニトリル、4-ペンテンニトリル、3-フェニルプロパンニトリル、4-(メチルチオ)ブタンニトリル、5-(メチルチオ)ペ

ンタンニトリル、ヘキサノール、2-ヘキセナール、*cis*-3-ヘキセナール、4-ビニルフェノール、フェニルアセトアルデヒド及び酢酸よりなる群から選択されるいずれか少なくとも一種である(i)記載のアブラナ科植物色素の食用着色料としての使用。

5 (k). 色価を

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 80$$

とした場合に、含まれるジメチルジスルフィッド及び/またはジメチルトリスルフィッドの濃度が、総量で0.1 ppm以下であるベニバナ黄色素の食用着色料としての使用。

10 (l). 色価を

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 80$$

とした場合に、含まれるジメチルジスルフィッド及び/またはジメチルトリスルフィッドの濃度が総量で0.1 ppm以下であって、含まれる3-ブテンニトリル、4-ペンテンニトリル、3-フェニルプロパンニトリル、4-(メチルチオ)ブタンニトリル、5-(メチルチオ)ペンタンニトリル、ヘキサノール、2-ヘキセナール、*cis*-3-ヘキセナール、4-ビニルフェノール、フェニルアセトアルデヒドまたは酢酸の各濃度がそれぞれ1 ppm以下であるベニバナ黄色素の食用着色料としての使用。

20

実施例

以下、本発明を実施例及び比較例により詳細に説明する。ただし、本発明はかかる実施例によって何ら限定されるものではない。

比較例1

25

硫酸によりpH2に調整した酸性水20Lに赤キャベツ(アブラナ科植物)の生葉の磨砕品10kgを投入し、室温下に一夜放置して、色素を抽出した。得られた色素抽出液に、濾過助剤と珪藻土を配合して吸引濾過し、濾液としてアブラナ科植物色素抽出液約25Lを得た。この抽出液を合成吸着樹脂アンバーライトXAD-7(樹脂量1.5L、SV=1、オルガノ製)に付して、色素成分を吸着させ、該樹脂を水5Lでよく洗浄した後、60%

エタノール水溶液で赤キャベツ色素を脱離溶出させて、該溶出液をアブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液として取得した（一次精製色素抽出液：5 L）。次いでこの吸着処理液を減圧濃縮して色価 $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 200$ の色素液 90 g を得た。この濃縮液 90 g に水 90 g とエタノール 45 g を加えて色価 $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 80$ の赤キャベツ色素製剤 225 g を調製した。この色素製剤を嗅ぐと、赤キャベツ特有の強い野菜臭がした。

実施例 1 アブラナ科植物（赤キャベツ）色素製剤（溶液状）

比較例 1 と同様の方法により得られた一次精製色素抽出液（アブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液）4.8 L を、限外濾過膜（AHP-2013 膜（商標）：旭化成製、分画分子量 50,000）を用いて 3.5 kg/cm²、20°C で処理した（膜分離処理）。次いで、得られた処理液を硫酸を用いて pH 2.0 に調整し、これを 40～80°C の温度条件下で 30 分間攪拌をした（酸処理）。つづいて、当該酸処理液に、水 5 L を加えて逆浸透膜処理（NTR-7250 膜（商標）：日東電工製、分画分子量約 3,000 程度）を行い、膜処理液 1 L を得た（膜分離処理）。この際、赤キャベツの香気成分および夾雑物は濾液として透過除去され、精製脱臭された色素成分が残液として濃縮された。次いでこの残液を減圧下で濃縮して、色価 $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 200$ の有意に脱臭精製された濃縮液 80 g を得た。この濃縮液 80 g に水 80 g とエタノール 40 g を加えて色価 $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 80$ の赤キャベツ色素製剤 200 g を調製した。この製剤は全く無臭であった。

実施例 2 アブラナ科植物（赤キャベツ）色素製剤（固体状）

実施例 1 と同様の方法で調製した、色価 $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 200$ の有意に脱臭精製された色素液 32 g に、水 60 g とデキストリン 15 g を加えてスプレードライによる乾燥を行い、色価 $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 250$ の赤キャベツ色素粉末製剤 25 g を調製した。この製剤は無臭であった。

実施例 3 GC-MS 測定

比較例1で製造した赤キャベツ色素製剤（比較品）および実施例1で製造した本発明の赤キャベツ色素製剤（本発明品）に含まれる香気成分の量を、ガスクロマトグラフィー・質量分析計（GC-MS）を用いて比較した。具体的には、それぞれの色素（色価 $E^{1\%}_{1cm} = 80$ ）10gを、内部標準物質（IS: 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール（BHT））3ppmを含むジエチルエーテル200mlで抽出し、次いでジエチルエーテル溶液を蒸発乾燥し、得られた濃縮液を下記の条件のガスクロマトグラフィー・質量分析計（GC-MS）に供して、香気成分の量を測定した。

<GC-MS 測定条件>

- 10 GC/MS : Hewlett-Packard 5973 Mass Selective Detector
カラム : J & W製 DB-WAX (0.25mm x 60m)
温度条件 : 注入口 250℃、インターフェース 230℃
カラム温度 50℃ (2分) - 220℃、昇温 3℃/分
スプリット比 : 70:1
15 イオン化電圧 : 70eV

結果を図1に示す。図1のAで示すように、実施例1の赤キャベツ色素製剤（本発明品）のトータルイオンクロマトグラムによると、内部標準物質以外の成分は極微量（5ppm以下）であった。それに対して、図1のBで示すように、比較例1の赤キャベツ色素製剤（比較品）には数多くの揮発性成分が含まれていること（総量約320ppm）が観察された。この結果は、比較例1の色素製剤が赤キャベツ特有の強い野菜臭あるいは漬物臭を有していたのに対して、実施例1の色素製剤は無臭であったという、上記事実と一致するものであった。

25 なお、図1のB中、①のピークは 4-ペンテンニトリル、②のピークは 酢酸、③のピークは 5-(メチルチオ)ペンタンニトリル、④のピークは 3-フェニルプロパンニトリル、IS のピークは 内部標準物質である BHT をそれぞれ示す。

実施例4 香味評価および保存テスト

5

比較例 1 で製造した赤キャベツ色素製剤（比較品）および実施例 1 で製造した赤キャベツ色素製剤（本発明品）について、それぞれ製造直後の香味、並びに 5° C、25° C または 38° C で 15 日乃至は 30 日保存した後の香味を、良く訓練されたフレーバーリスト 10 名のパネラーで評価を行った。また、それぞれの色素製剤を用いて飲料タイプの溶液（色価 $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 0.04$ 、Brix. 10°、0.2% クエン酸水溶液、フレーバー未添加）を調製し、当該溶液についても上記と同様にして、調製直後並びに保存後の香味を比較評価した。結果を表 1 に示す。

【表 1】

			製造直後	15 日保存後	30 日保存後
比較例 1	製剤	5°C	C	C	D
		25°C	C	D	E
		38°C	C	E	E
	飲料	5°C	B	B	B
		25°C	B	C	C
		38°C	B	D	D
実施例 1	製剤	5°C	A	A	A
		25°C	A	A	A
		38°C	A	A	A
	飲料	5°C	A	A	A
		25°C	A	A	A
		38°C	A	A	A

10

<評価基準>

A : 全く臭気を感じない

B : 僅かに異臭がある

C : 異臭がある

D : 強い異臭がある

E : 非常に強い異臭がある

- 5 表1に示す製造直後の結果から分かるように、本発明品は比較品に比べて有意に臭いが低減されており、実質上無臭の色素であると判断された。さらに比較品は15～30日間と保存時間が長くなるにしたがって香気がしだいに強くなるのに対し、本発明品は、経時変化が生じることなく、調製直後の無臭状態を維持していた。このことは実施例1の方法で製造された本発明のアブラナ科植物色素（赤キャベツ色素）には、それ自体に臭気を発揮する香気成分が全く若しくはほとんど含まれていないだけでなく、当該香気成分の前駆体となる夾雑物も含まれていないことを示唆するものである。
- 10

15 実施例5

- 硫酸によりpH2に調整した酸性水20Lに粉碎した赤ダイコン（アブラナ科植物）10kgを入れて、室温で一晩放置後、40℃での加温処理を施した。かくして得られた色素抽出液に、濾過助剤と珪藻土を配合して吸引濾過し、濾液としてアブラナ科植物色素抽出液約25Lを得た。この抽出液を合成吸着樹脂アンバーライトXAD-7（樹脂量1.5L、SV=1、オルガノ製）に付して、色素成分を吸着させ、該樹脂を水5Lでよく洗浄した後、60%エタノール水溶液で赤ダイコン色素を脱離溶出させて、該溶出液をアブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液として取得した（一次精製色素抽出液：5L）。
- 20

- 25 かかる一次精製色素抽出液（アブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液）5Lを、実施例1と同様に処理して、色価 $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 200$ の有意に脱臭精製された濃縮液80gを得た。この濃縮液80gに水80gとエタノール40gを加えて色価 $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 80$ の赤ダイコン色素製剤200gを調製した。この色素製剤は全く無臭であった。

実施例 6 GC-MS 測定

実施例 5 で製造した本発明の赤ダイコン色素製剤（本発明品）に含まれる香気成分の量を、実施例 3 と同様にしてガスクロマトグラフィー・質量分析計（GC-MS）を用いて測定した。なお、比較のため、従来の赤ダイコン色素製剤についても同様にして、それに含まれる香気成分の量を測定した。

結果を図 2 に示す。図 2 の A で示すように、実施例 5 で調製した赤ダイコン色素製剤（本発明品）のトータルイオンクロマトグラムによると、内部標準物質以外の成分は極微量（5 ppm 以下）であった。それに対して、図 2 の B で示すように、従来の赤ダイコン色素製剤には数多くの揮発性成分が含まれていること（総量約 450 ppm）が観察された。この結果は従来の赤ダイコン色素製剤がダイコン特有の強い野菜臭あるいは漬物臭を有しているのに対して、実施例 5 の色素製剤（本発明品）は無臭であったという上記事実と一致するものであった。なお、図 2 の B 中、①のピークはヘキサノール、②のピークは *cis*-3-ヘキセナール、③のピークは酢酸、④のピークは 4-ビニルフェノール、IS のピークは内部標準物質である BHT をそれぞれ示す。

産業上の利用可能性

本発明のアブラナ科植物色素は、高度に精製されることによって、原料として用いるアブラナ科植物に含まれる香気成分に由来する悪臭若しくは異臭がしないか、または該臭いが有意に低減されてなる、無臭若しくは微臭の色素である。さらに、本発明のアブラナ科植物色素は、加熱や長期保存によっても匂い戻り現象等の経時変化が有意に抑制されてなるものである。このため、本発明の色素または当該色素を含有する色素製剤によれば、飲料やその他の食品、医薬品、医薬部外品、化粧品などの着色に用いても、アブラナ科植物特有の香気成分の匂いに影響されることなく、風味の良い製品を製造することができる。

請求の範囲

1. 色価を

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 80$$

とした場合に、含まれる香気成分濃度が100 ppm以下であるアブラナ
科植物色素。

2. 色価を

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 80$$

とした場合に、含まれる香気成分濃度が50 ppm以下であるアブラナ科
植物色素。

3. 色価を

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 80$$

とした場合に、含まれる香気成分濃度が20 ppm以下であるアブラナ科
植物色素。

4. 上記香気成分が、ジメチルジスルフィッド、ジメチルトリスルフィ
ッド、3-ブテンニトリル、4-ペンテンニトリル、3-フェニルプロパ
ンニトリル、4-(メチルチオ)ブタンニトリル、5-(メチルチオ)ペンタ
ンニトリル、ヘキサノール、2-ヘキセナール、*cis*-3-ヘキセナール、
4-ビニルフェノール、フェニルアセトアルデヒドおよび酢酸よりなる群
から選択されるいずれか少なくとも一種である請求項1記載のアブラナ
科植物色素。

5. 色価を

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 80$$

とした場合に、含まれるジメチルジスルフィッド及び／又はジメチルトリ
スルフィッドの濃度が、総量で0.1 ppm以下であるアブラナ科植物色
素。

6. 色価を

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 80$$

とした場合に、含まれる3-ブテンニトリル、4-ペンテンニトリル、3-フェニルプロパンニトリル、4-(メチルチオ)ブタンニトリル、5-(メチルチオ)ペンタンニトリル、ヘキサノール、2-ヘキセナール、*cis*-3-ヘキセナール、4-ビニルフェノール、フェニルアセトアルデヒドまたは酢酸の各濃度がそれぞれ1 ppm以下である、請求項5記載のアブラナ科植物色素。

7. アブラナ科植物色素が、赤キャベツ、赤ダイコン、二十日ダイコン、西洋ダイコン、クロダイコン、赤カブ、ケール、ブロッコリー、カリフラワー、メキャベツ、コールラビー、クロガラシ、葉ボタン及び高菜に由来する色素よりなる群から選択されるいずれか少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載のアブラナ科植物色素。

8. 請求項1記載のアブラナ科植物色素を含有するアブラナ科植物色素製剤。

9. 溶液状である請求項8記載のアブラナ科植物色素製剤。

10. 請求項1記載のアブラナ科植物色素を1～90重量%の割合で含有する請求項8記載のアブラナ科植物色素製剤。

11. アブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液に対して、吸着処理、イオン交換処理、酸処理及び膜分離処理よりなる群から選択される少なくとも一種の処理を行うことを特徴とする、無臭若しくは微臭のアブラナ科植物色素の製造方法。

1 2. アブラナ科植物色素抽出液が、アブラナ科植物を酸性抽出溶媒中で細断しながら抽出するか、アブラナ科植物の細断物を酸性抽出溶媒に入れて浸漬抽出することによって得られるものである、請求項 1 1 記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

5

1 3. 酸性抽出溶媒の pH が 1 ～ 4 である、請求項 1 2 記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

10

1 4. アブラナ科植物色素抽出液が、アブラナ科植物を酸性抽出溶媒に浸漬し、然る後、加熱処理を施すことによって得られるものである、請求項 1 2 記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

1 5. 酸処理が、食品添加物として使用される酸を用いた処理である、請求項 1 1 記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

15

1 6. 酸処理が、硫酸、塩酸、リン酸及び硝酸よりなる群から選択される少なくとも 1 種の無機酸を用いた処理である、請求項 1 1 記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

20

1 7. 酸処理が、アブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液または各種処理後の処理液を pH 1 ～ 4 の条件下に曝すことからなるものである、請求項 1 1 記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

25

1 8. 膜分離処理が、メンブランフィルター膜処理、限外濾過膜処理、逆浸透膜処理、電気透析膜処理、イオン選別膜処理及びイオン交換膜処理よりなる群から選択される少なくとも一種の処理である、請求項 1 1 記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

1 9. アブラナ科植物色素抽出液の吸着処理液を、脱蛋白処理した後に

膜分離処理を行うことを特徴とする、無臭または微臭のアブラナ科植物色素の製造方法。

5 20. 上記膜分離処理が、逆浸透膜処理または限外濾過膜処理のいずれか少なくとも一方の処理である、請求項19記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

10 21. 上記膜分離処理が、分画分子量が2000～4000である膜を使用した処理である、請求項1.9記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

22. 脱蛋白処理が、イオン交換処理、抽出処理、膜分離処理及びゲルろ過処理よりなる群から選択される少なくとも一種の処理である、請求項19記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

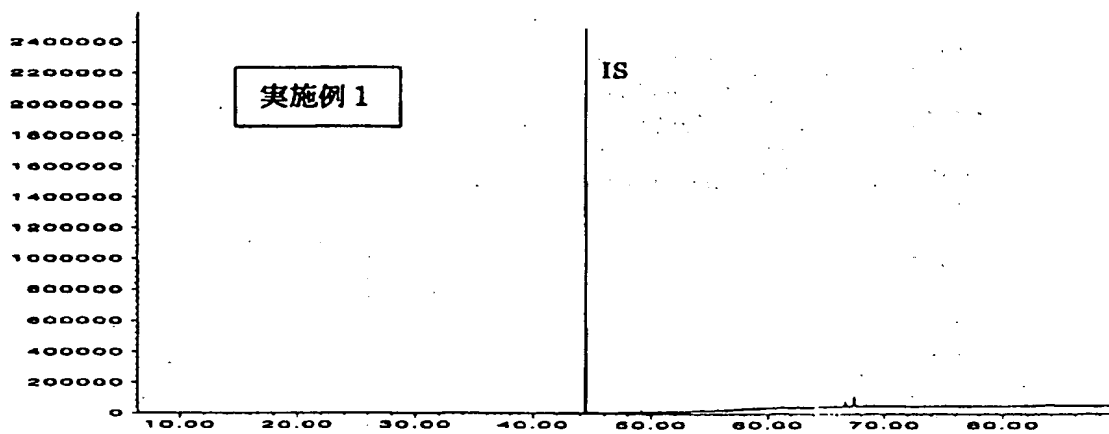
15 23. 脱蛋白処理として用いる膜分離処理が分画分子量が $10^4 \sim 10^6$ である膜を使用した処理である、請求項22記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

20 24. 膜分離処理前に酸処理を行う、請求項19記載のアブラナ科植物色素の製造方法。

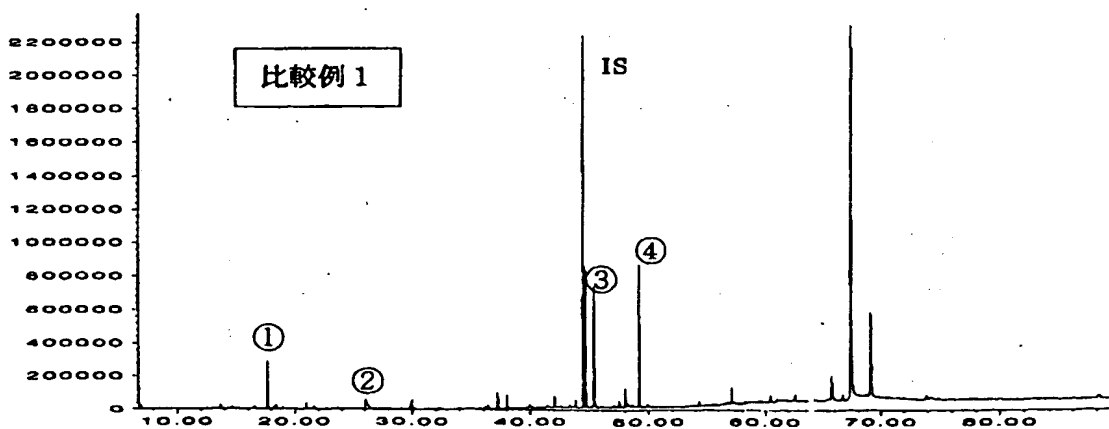
1/2

Fig. 1

A

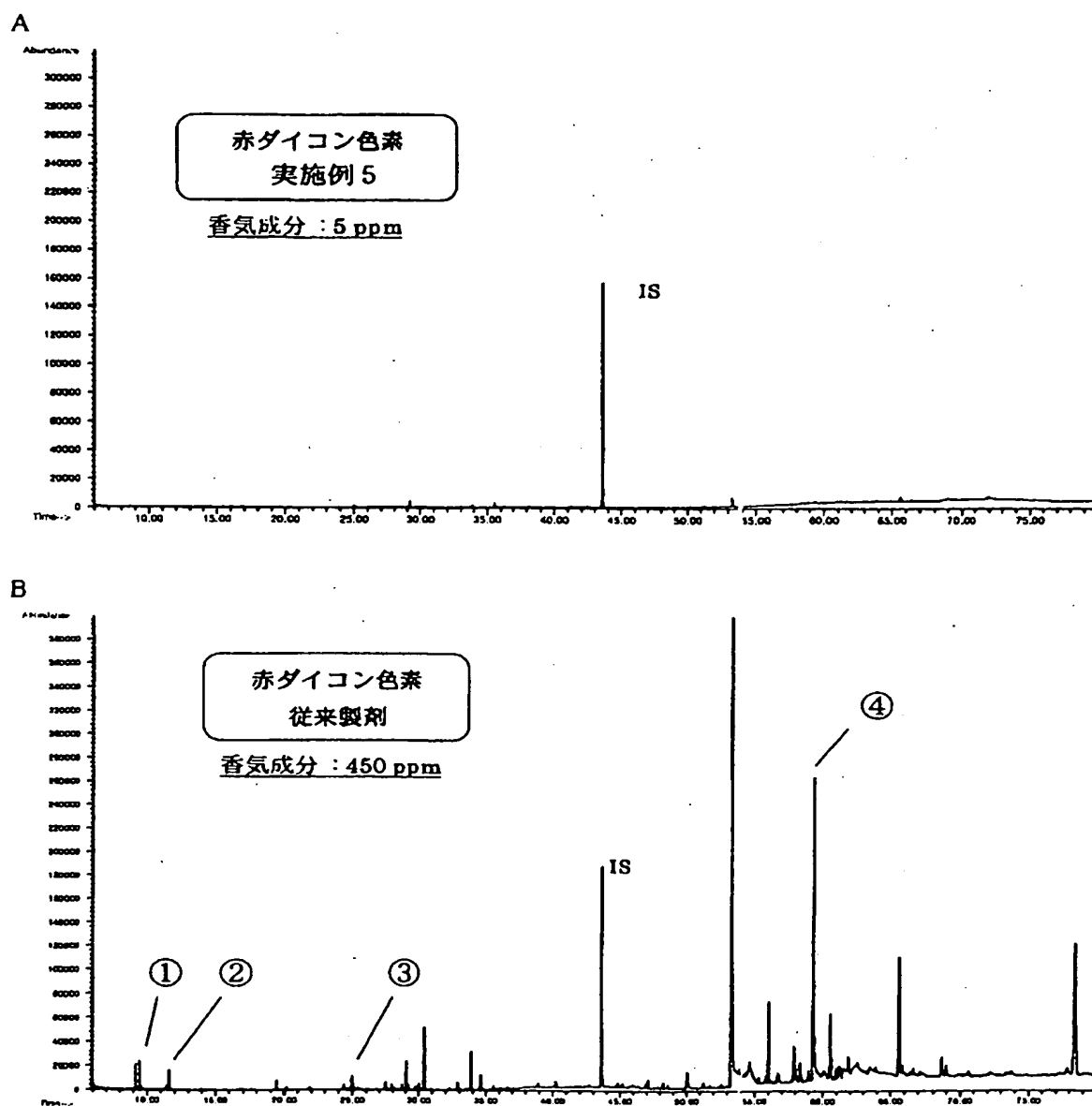


B



2/2

Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09B61/00, 67/54, A23L1/27

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09B61/00, 67/54, A23L1/27

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 61-36364, A (Sanei Chem. Ind. Ltd.), 21 February, 1986 (21.02.86), Claims; page 2; working example (Family: none)	1-24
X	JP, 10-36701, A (T. Hasegawa Co., Ltd.), 10 February, 1998 (10.02.98), Claims; working example (Family: none)	1-10
PX	JP, 2000-290525, A (T. Hasegawa Co., Ltd.), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims; Par. No. [0014]; working example (Family: none)	1-24

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 June, 2001 (11.06.01)Date of mailing of the international search report
26 June, 2001 (26.06.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C09B61/00, 67/54, A23L1/27

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C09B61/00, 67/54, A23L1/27

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 61-36364, A(三栄化学工業株式会社) 21. 2月. 1986(21. 02. 86) 特許請求の範囲, 第2頁, 実施例 (ファミリーなし)	1-24
X	JP, 10-36701, A(長谷川香料株式会社) 10. 2月. 1998(10. 02. 98) 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-10
PX	JP, 2000-290525, A(長谷川香料株式会社) 17. 10月. 2000(17. 10. 00) 特許請求の範囲, [0014], 実施例 (ファミリーなし)	1-24

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 06. 01

国際調査報告の発送日

26.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

爾見 武志



4H

9547

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

DESCRIPTION

DEODORIZED COLORANT OF BRASSICACEAE PLANT

5

TECHNICAL FIELD

This invention relates to a colorant of Brassicaceae plant (Brassicaceae plant colorant) that is odorless or whose odor has been significantly reduced to just a faint odor, and to a colorant formulation containing this colorant. More particularly, the present invention relates to a Brassicaceae plant colorant that is odorless or has just a faint odor, in which the development of an unpleasant odor over time, which can be caused by light or heat during storage, is significantly diminished, and to a colorant formulation containing this colorant. The present invention also relates to a method for preparing this odorless or low-odor Brassicaceae plant colorant.

20

BACKGROUND ART

Brassicaceae plant colorants, which are anthocyanin colorants, are widely used, mainly in the coloring of beverages and other edible products. However, a Brassicaceae plant colorant has a distinctive vegetable or pickle odor that comes from its raw material, Brassicaceae plants, so when it is used in foods, cosmetics, and other such products, this odor can sometimes undesirably taint the flavor, taste and aroma of these products.

Consequently, there has long been a need for a Brassicaceae plant colorant formulation that can be added to foods and so forth and an aroma component therein has been reduced to the point that the distinctive odor of Brassicaceae plants is undetectable, and various purification methods have been examined up to now. Methods that have been proposed include a method in which an extract of red cabbage is treated with an adsorption resin or an ion exchange resin (Japanese Patent Examined Publication S62-18581), a method in which a water-soluble edible colorant is extracted with an organic solvent or supercritical carbon dioxide (Japanese Patent Examined Publication H4-48420), and a method in which a water or alcohol solution of an anthocyanin colorant is treated with a cation exchange resin, a silica gel (deodorization), an ultrafiltration membrane that removes molecules with a molecular weight of approximately 20,000 or higher, or the like (Japanese Patent Examined Publication H4-41185).

However, although colorant formulations containing a Brassicaceae plant colorant prepared by these treatments do indeed have less odor than a colorant formulation containing an untreated colorant, the fact remains that they still cannot be considered satisfactory colorant formulations.

Also, conventional Brassicaceae plant colorant formulations have been indicated as having a so-called "return smell," that is, the odor gradually becomes stronger over time as a result of heating or extended storage, and this problem of "return smell" has yet to be resolved with the various purification treatments discussed above.

DISCLOSURE OF THE INVENTION

It is an object of the present invention to provide a
5 Brassicaceae plant colorant formulation that will have
little adverse effect, over an extended period, on the
flavor and taste of various products, such as foods, drugs,
quasi drugs, and cosmetics, and that can be added without
worry to these products.

10 More specifically, it is a first object of the present
invention to provide a Brassicaceae plant colorant that has
no odor originating in the aroma component contained in
Brassicaceae plants, or in which this odor has been
significantly reduced, and to provide a colorant formulation
15 containing this colorant. It is a second object of the
present invention to provide a Brassicaceae plant colorant
with stability, undergoing little change over time such as
so-called "return smell" as a result of heating or long-term
storage, and to provide a colorant formulation containing
20 this colorant. It is a third object of the present
invention to provide a method for preparing an odorless or
low-odor Brassicaceae plant colorant.

The inventors spent long hours investigating
Brassicaceae plant colorant formulations in an effort to
25 solve the problems encountered in the past, whereupon they
discovered that the aroma component that is the source of
pungent or unpleasant odor contained in Brassicaceae plants
can be significantly removed and an odorless or low-odor
Brassicaceae plant colorant can be prepared by the method of

the present invention. They also found that a Brassicaceae plant colorant obtained in this manner will not have any "return smell" as a result of heating or extended storage. These discoveries confirmed that a Brassicaceae plant colorant formulation that is odorless or has only a faint odor and has stability over time can be prepared by using this Brassicaceae plant colorant as the component.

The present invention was perfected on the basis of these various findings.

Specifically, the present invention is the Brassicaceae plant colorant given by the following (1) to (7).

(1) A Brassicaceae plant colorant, in which the concentration of aroma component contained therein is no more than 100 ppm when the color value $E^{10\%}_{1cm}$ is 80.

(2) A Brassicaceae plant colorant, in which the concentration of aroma component contained therein is no more than 50 ppm when the color value $E^{10\%}_{1cm}$ is 80.

(3) A Brassicaceae plant colorant, in which the concentration of aroma component contained therein is no more than 20 ppm when the color value $E^{10\%}_{1cm}$ is 80.

(4) The Brassicaceae plant colorant according to (1), wherein the aroma component is at least one type selected from the group consisting of dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide, 3-butenenitrile, 4-pentenitrile, 3-phenylpropanenitrile, 4-(methylthio)butanenitrile, 5-(methylthio)pentanenitrile, hexanol, 2-hexenal, *cis*-3-hexenal, 4-vinylphenol, phenylacetaldehyde, and acetic acid.

(5) A Brassicaceae plant colorant, wherein the total concentration of dimethyl disulfide and/or dimethyl trisulfide contained therein is no more than 0.1 ppm when the color value $E_{1\text{cm}}^{10\%}$ is 80.

5 (6) The Brassicaceae plant colorant according to (5), wherein the concentrations of 3-butenenitrile, 4-pentenitrile, 3-phenylpropanenitrile, 4-(methylthio)butanenitrile, 5-(methylthio)pentanenitrile, hexanol, 2-hexenal, *cis*-3-hexenal, 4-vinylphenol, 10 phenylacetaldehyde, and acetic acid contained therein are each no more than 1 ppm when the color value $E_{1\text{cm}}^{10\%}$ is 80.

(7) The Brassicaceae plant colorant according to (1), wherein the colorant is at least one type selected from the group consisting of colorants originating in red cabbage, 15 beet, *radish*, horseradish, black radish, red turnip, kale, broccoli, cauliflower, baby cabbage, kohlrabi, black mustard, ornamental kale, and leaf mustard.

The present invention is further a colorant formulation containing the Brassicaceae plant colorant according to any 20 of (1) to (7). Examples of such aspects include the following (8) and (9).

(8) A Brassicaceae plant colorant formulation which is in the form of a solution.

(9) A Brassicaceae plant colorant formulation 25 containing the Brassicaceae plant colorant in a proportion of 1 to 90 wt%.

The present invention also relates to a method for preparing the above-mentioned Brassicaceae plant colorant

that has been highly purified, as given by the following (10) to (23).

(10) A method for preparing a Brassicaceae plant colorant that is odorless or has only a faint odor, wherein
5 an adsorption-treated Brassicaceae plant colorant extract is subjected to at least one type of treatment selected from the group consisting of adsorption, ion exchange, acid treatment, and membrane separation.

(11) The method for preparing a Brassicaceae plant
10 colorant according to (10), wherein the Brassicaceae plant colorant extract is obtained either by extracting while a Brassicaceae plant is finely sliced in an acidic extraction solvent, or by putting a finely sliced Brassicaceae plant in an acidic extraction solvent and extracting by soaking.

15 (12) The method for preparing a Brassicaceae plant colorant according to (11), wherein the pH of the acidic extraction solvent is from 1 to 4.

(13) The method for preparing a Brassicaceae plant colorant according to (11), wherein the Brassicaceae plant
20 colorant extract is obtained by soaking a Brassicaceae plant in an acidic extraction solvent, and then performing a heating treatment.

(14) The method for preparing a Brassicaceae plant colorant according to (10), wherein the acid treatment
25 involves the use of an acid used as a food additive.

(15) The method for preparing a Brassicaceae plant colorant according to (10), wherein the acid treatment involves the use of at least one type of inorganic acid

selected from the group consisting of sulfuric acid, hydrochloric acid, phosphoric acid, and nitric acid.

(16) The method for preparing a Brassicaceae plant colorant according to (10), wherein the acid treatment
5 essentially consists of exposing a Brassicaceae plant colorant extract that has undergone an adsorption treatment or any of various other treatments to a pH of 1 to 4.

(17) The method for preparing a Brassicaceae plant colorant according to (10), wherein the membrane separation
10 is at least one type of membrane treatment selected from the group consisting of membrane filtering, ultrafiltration, reverse osmosis, electrolysis, ion selective membrane treatment, and ion exchange.

(18) A method for preparing a Brassicaceae plant
15 colorant that is odorless or has only a faint odor, wherein an adsorption-treated Brassicaceae plant colorant extract is subjected to membrane separation after undergoing a deproteinization treatment.

(19) The method for preparing a Brassicaceae plant
20 colorant according to (18), wherein the membrane separation treatment is at least one of treatment selected from reverse osmosis and ultrafiltration.

(20) The method for preparing a Brassicaceae plant colorant according to (18), wherein the membrane separation
25 treatment makes use of a membrane whose molecular weight cut off is from 2000 to 4000.

(21) The method for preparing a Brassicaceae plant colorant according to (18), wherein the deproteinization is at least one type of treatment selected from the group

consisting of ion exchange, extraction, membrane separation, and gel filtration.

(22) The method for preparing a Brassicaceae plant colorant according to (21), wherein the membrane separation
5 performed as the deproteinization treatment makes use of a membrane whose molecular weight cut off is from 10^4 to 10^6 .

(23) The method for preparing a Brassicaceae plant colorant according to (18), wherein an acid treatment is performed prior to the membrane separation.

10

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a graph of the results of measuring by gas chromatography - mass spectrometer (GC-MS) the amount of
15 aroma component contained in the red cabbage colorant formulation prepared in Example 1 (Fig. 1A) and in the red cabbage colorant formulation prepared in Comparative Example 1 (Fig. 1B). In Fig. 1B, ① is the peak for 4-pentenitrile, ② is the peak for acetic acid, ③ is the
20 peak for 5-(methylthio)pentanenitrile, and ④ is the peak for 3-phenylpropanenitrile. The peak at IS is for 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT), which was used as an internal standard substance. In the graphs, the vertical axis is the abundance, and the horizontal axis is the
25 retention time.

Fig. 2 is a graph of the results of measuring by gas chromatography - mass spectrometer (GC-MS) the amount of aroma component contained in the beet colorant formulation prepared in Example 4 (Fig. 2A) and in a conventional beet

colorant formulation (Fig. 2B). In Fig. 2B, ① is the peak for hexanol, ② is the peak for *cis*-3-hexenal, ③ is the peak for acetic acid, and ④ is the peak for 4-vinylphenol. The peak at IS is for 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT), which was used as an internal standard substance. In the graphs, the vertical axis is the abundance, and the horizontal axis is the retention time.

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

10

The present invention is an odorless or low-odor Brassicaceae plant colorant in which either there is none of the odor originating in the Brassicaceae plant used as a raw material, or this odor has been significantly reduced.

15

In the present invention, "Brassicaceae plant colorant" is broadly defined as a colorant obtained using a plant belonging to the Brassicaceae family as a raw material. Preferably, this is an anthocyanin colorant originating in a Brassicaceae plant, and this colorant encompasses red colorants and purple colorants containing said anthocyanin colorant.

20

There are no particular restrictions on the Brassicaceae plant here, but examples include red cabbage (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* DC), broccoli (*Brassica oleracea* L. var. *italica* Plen.), cauliflower (*Brassica oleracea* L. var. *trytis* gr.), baby cabbage (*Brassica oleracea* L. var. *gemmifera* Zenher), kohlrabi (*Brassica oleracea* L. var. *caulorapa* DC), kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala* gr.), ornamental kale (*Brassica oleracea* L.

25

var. *acephala* DC), red turnip (*Brassica rapa*), black mustard (*Brassica nigra*), leaf mustard (*Brassica juncea*), and other such plants belonging to *Brassica rapa*; and beet (*Raphanus sativus* L.), radish (*Raphanus sativus* var. *radicula*),
 5 horseradish (*Raphanus sativus* var. *major*), black radish (*Raphanus sativus* var. *niger*), and other such plants belonging to *Raphanus sativus*.

"Color value" ($E_{1\text{cm}}^{10\%}$) as used in the present invention is a numerical value obtained by measuring the absorbency
 10 (measurement cell width: 1 cm) at the maximum absorption wavelength (near 530 nm) for the visible portion of a solution (buffer pH 3.0) containing the Brassicaceae plant colorant in question, and converting this absorbency into the absorbency of a solution containing 10 w/v% Brassicaceae
 15 plant colorant.

The term "aroma component" as used in the present invention means the aroma component contained in the various Brassicaceae plants, and particularly the aroma component that is the source of the pungent or unpleasant odor. There
 20 are no particular restrictions on this component, but specific examples include dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide, 3-butenenitrile, 4-pentenitrile, 3-phenylpropanenitrile, 4-(methylthio)butanenitrile,
 5-(methylthio)pentanenitrile, hexanol, 2-hexenal,
 25 *cis*-3-hexenal, 4-vinylphenol, phenylacetaldehyde, and acetic acid.

The Brassicaceae plant colorant of the present invention is characterized in that the total concentration of the above-mentioned aroma component contained in the

colorant is no more than 100 ppm when the color value of the colorant is adjusted such that $E_{1\text{cm}}^{10\%} = 80$. Preferably, this concentration is about 50 ppm or less, with about 20 ppm or less being better yet. The concentrations of the aroma component are substantially proportional to the color values. Thus, as long as the total concentration of the aroma component in the Brassicaceae plant colorant of the present invention is within the above range when the color value has been adjusted as above, the colorant itself does not need to have the above-mentioned color value.

It is preferable if the Brassicaceae plant colorant of the present invention is such that the total concentration of dimethyl disulfide and/or dimethyl trisulfide contained in the colorant is about 0.1 ppm or less when the color value is adjusted to the above value. These components are volatile aroma components contained in Brassicaceae plants, have an extremely low odor threshold, give off an odor when contained in even a tiny amount, and therefore become a source of unpleasant odor in a Brassicaceae plant colorant. In this case, it is preferable if the concentrations of the various other aroma components mentioned above (3-butenenitrile, 4-pentenitrile, 3-phenylpropanenitrile, 4-(methylthio)butanenitrile, 5-(methylthio)pentanenitrile, hexanol, 2-hexenal, *cis*-3-hexenal, 4-vinylphenol, phenylacetaldehyde, and acetic acid) that may be contained in the Brassicaceae plant colorant are each about 1 ppm or less.

The Brassicaceae plant colorant of the present invention that has been rendered odorless or had its odor

reduced by this major reduction in the content of the aroma component can be prepared by subjecting an adsorption-treated Brassicaceae plant colorant extract to at least one type of treatment (in any combination desired) selected from
5 the group consisting of adsorption, ion exchange, acid treatment, extraction, and membrane separation.

Therefore, the present invention provides a method for preparing the above-mentioned odorless or low-odor Brassicaceae plant colorant (deodorized Brassicaceae plant
10 colorant). Looked at another way, this preparation method of the present invention can also be called a method for purification of Brassicaceae plant colorant that is useful in removing or reducing the amount of aroma components that cause a pungent or unpleasant odor, and particularly
15 dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide, 3-butenenitrile, 4-pentenitrile, 3-phenylpropanenitrile, 4-(methylthio)butanenitrile, 5-(methylthio)pentanenitrile, hexanol, 2-hexenal, *cis*-3-hexenal, 4-vinylphenol, phenylacetaldehyde, and acetic acid, contained in a
20 Brassicaceae plant colorant extract. Viewed from yet another angle, the preparation method of the present invention can also be called a method for deodorizing a Brassicaceae plant colorant.

A solvent extract of one of the various Brassicaceae
25 plants discussed above is used as the "Brassicaceae plant colorant extract" used in the preparation method of the present invention. The portion of the plant used in the extraction should be the portion containing the targeted colorant, and particularly anthocyanin colorant, with no

particular distinction being made between the entire plant and a portion thereof (such as the roots, stems, leaves, fruit (seeds), petals, or buds). The callus of a Brassicaceae plant is also encompassed by the above-mentioned plants. All or part of this plant may be subjected to an extraction operation just as it is (raw) or after being crushed (coarsely powdered, finely chopped, etc.), or it may be subjected to an extraction operation after being dried and, if needed, crushed (powdered, etc.).

There are no particular restrictions on the solvent used in the above extraction, but an alcohol, water, or a mixture of these can be used favorably. Examples of alcohols include methanol, ethanol, propanol, isopropyl alcohol, butanol, and other C₁ to C₄ lower alcohols. Water or water containing an alcohol (hydrous alcohol) is preferred. If a hydrous alcohol is used, it is preferable for the alcohol content to be 40 vol% or less.

The solvent used for extraction can be an acidic solution, specifically an acidic solution adjusted to a pH of 1 to 4, and preferably from 1 to 3.

This acidic solution can be prepared by adding hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid, phosphoric acid, or another inorganic acid, or citric acid, acetic acid, malic acid, lactic acid, or another organic acid to the extraction solvent. There are no particular restrictions on the amount in which the inorganic or organic acid is added, as long as the pH stays within the above range, but adjusting the amount to between 0.01 and 10 wt% is preferable.

Any commonly used extraction method can be employed, with no restrictions thereon, but examples include a method in which all or part of the Brassicaceae plant (as picked, or after being coarsely powdered or finely chopped), or a
5 dried product thereof (including one produced by dry pulverization (such as a powder)) is cold dipped, hot dipped, or otherwise immersed in a solvent, a method in which extraction is performed under heating and stirring and an extract is obtained by filtration, and a percolation process.

10 A suitable extraction method is extraction under acidic conditions. This extraction under acidic conditions can be accomplished by using one of the above-mentioned acidic extraction solvents to perform one of the various extraction treatments mentioned above on all or part of the
15 Brassicaceae plant (as picked, or after being coarsely powdered or finely chopped), or a dried product thereof (including one produced by dry pulverization (such as a powder)). Preferred examples include a method in which all or part of a Brassicaceae plant (raw or dried) is extracted
20 while being finely sliced, and a method in which all or part of a Brassicaceae plant (raw or dried) is finely sliced, and then extracted by being soaked in an acidic extraction solvent. In this case, the extraction treatment can also be carried out using an acidic extraction solvent that has been
25 heated to 100°C or lower.

The preferred method is to finely slice all or part of a Brassicaceae plant (raw or dried), soak the pieces in an acidic extraction solvent with a pH of 1 to 4, and then

perform a heating treatment at a temperature of 100°C or lower.

The obtained extract is filtered, coprecipitated, or centrifuged as needed to remove the solids, after which this
5 product is subjected to an adsorption treatment, either directly or after being concentrated.

The adsorption treatment can be performed by a standard method, such as adsorption using activated carbon, silica gel, or porous ceramic; or adsorption using a synthetic
10 adsorption resin, such as styrene-based Duolite S-861 (trademark of Duolite, U.S.A., Diamond Shamrock; the same applies below), Duolite S-862, Duolite S-863, and Duolite S-866; aromatic Sepabeads SP70 (trademark of Mitsubishi Chemical; the same applies below), Sepabeads SP700, and
15 Sepabeads SP825; Diaion HP10 (trademark of Mitsubishi Chemical; the same applies below), Diaion HP20, Diaion HP21, Diaion HP40, and Diaion HP50; or Amberlite XAD-4 (trademark of Organo; the same applies below), Amberlite XAD-7, and Amberlite XAD-2000.

20 The adsorption-treated extract used in the present invention can be obtained by using a hydrous alcohol or other suitable solvent to wash the resin carrier to which the Brassicaceae plant colorant extract has been applied and its colorant component adsorbed, and thereby recovers the
25 desired extract. Water containing about 1 to 20 vol% ethanol can usually be used to advantage as the hydrous alcohol here.

The adsorption-treated Brassicaceae plant colorant extract thus obtained is then subjected to any of various

treatments, such as another adsorption treatment, ion exchange, acid treatment, extraction, or membrane separation. Adsorption, ion exchange, acid treatment, or membrane separation is preferable.

5 Examples of adsorption treatments here are the same as those listed above.

 There are no particular restrictions on the ion exchange treatment, which can be performed by a standard method using an ordinary ion exchange resin (cation exchange
10 resin or anion exchange resin). For instance, examples of cation exchange resins include Diaion SK1B (trademark of Mitsubishi Chemical; the same applies below), Diaion SK102, Diaion SK116, Diaion PK208, Diaion WK10, and Diaion WK20, and examples of anion exchange resins include Diaion SA10A
15 (trademark of Mitsubishi Chemical; the same applies below), Diaion SA12A, Diaion SA20A, Diaion PA306, Diaion WA10, and Diaion WA20, although other products may be used instead.

 The "acid treatment" referred to in the present invention can be accomplished by exposing a Brassicaceae
20 plant colorant extract that has undergone an adsorption treatment or any of various other treatments (such as adsorption, ion exchange, extraction, or membrane separation) to acidic conditions at a pH of 1 to 4, and preferably a pH of 1 to 3. The acid treatment can be
25 performed easily by adding an acid to the above-mentioned treated extract. There are no particular restrictions on this acid, as long as it is one ordinarily used as a food additive, and any such acid can be selected as desired. Examples include citric acid, acetic acid, malic acid,

lactic acid, and other organic acids, and sulfuric acid, hydrochloric acid, phosphoric acid, nitric acid, and other inorganic acids. Preferably, an inorganic acid normally used as a food additive will be used in the acid treatment.

5 There are no particular restrictions on the temperature at which the acid treatment is performed, and usually any temperature can be selected as needed from a range of 5 to 100°C. Examples include a range of 20 to 100°C or 40 to 100°C. There are no particular restrictions on the duration
10 of the acid treatment, either, which usually can be selected as needed from a range of 1 to 300 minutes. A short treatment time is generally sufficient if the treatment is carried out at a high temperature, and thus if the acid
15 temperature is performed between 40 and 100°C, the treatment time can be from 5 to 60 minutes. The treated extract may or may not be stirred during this time.

 There are no particular restrictions on the extraction treatment in the present invention, but an example is a method in which a Brassicaceae plant colorant extract that
20 has undergone an adsorption treatment or any of various other treatments (such as adsorption, ion exchange, acid treatment, or membrane separation) is brought into contact with carbon dioxide gas or with a liquid such as ethylene or propane inside a sealed apparatus at a pressure and
25 temperature over the critical point.

 "Membrane separation" as used in the present invention encompasses a broad range of filtration by membrane, examples of which include filtration treatments that make use of a membrane filter (MF), ultrafiltration (UF) membrane,

reverse osmosis membrane (NF), electrolysis membrane, or other such functional macromolecular membrane. In addition to ultrafiltration, reverse osmosis, and other such methods that utilize these membranes, known membrane separation

5 methods include dialysis utilizing a concentration gradient produced by an ion selective membrane, and electrolysis in which an ion exchange membrane is used as a diaphragm and a voltage is applied thereto. For industrial purposes, a membrane separation method that makes use of a reverse

10 osmosis membrane is preferable. The membrane material used in this membrane separation can be either natural, synthetic, or semi-synthetic, and examples include cellulose, cellulose diacetate or triacetate, polyamide, polysulfone, polystyrene, polyimide, and polyacrylonitrile.

15 The membrane separation method used in the present invention includes a method in which high-molecular weight compounds are separated out with a membrane whose molecular weight cut off is between 10^4 and 10^6 , for example, and a method in which low-molecular weight compounds are separated

20 out using a membrane with a molecular weight cut off of about 2000 to 4000, and preferably about 3000. Specific examples of the former method include ultrafiltration (UF) membrane treatments that make use of an NTU-3150 membrane, NTU-3250 membrane, NTU-3550 membrane, or NTU-3880 membrane

25 (all made by Nitto Denko); Cefilt-UF (made by NGK Insulators); and an AHP-2013 membrane, AHP-3013 membrane, or AHP-1010 membrane (all made by Asahi Chemical). Specific examples of the latter method include reverse osmosis membrane (molecular weight cut off of about 3000) treatments

that make use of an NTR-7250 membrane, NTR-7410 membrane, NTR-7430 membrane, or NTR-7450 membrane (all made by Nitto Denko); or an AIP-3013 membrane, ACP-3013 membrane, ACP-2013 membrane, AIP-2013 membrane, or AIO-1010 membrane (all made by Asahi Chemical).

These various treatments may be performed alone or in any combination of two or more. Also, the same treatment may be performed more than once, under the same or different conditions.

There are no particular restrictions on the preferred treatment method, but one example is a method in which an adsorption-treated Brassicaceae plant colorant extract is deproteinized, and this product is then subjected to membrane separation.

The deproteinization treatment can be performed most effectively by the above-mentioned extraction treatment, ion exchange treatment, or membrane separation treatment utilizing an ultrafiltration membrane or the like. Furthermore, a treatment that makes use of a membrane whose molecular weight cut off is approximately 10^4 to 10^6 , as used in the separation and removal of the high-molecular weight compounds, can be favorably employed for the membrane separation treatment in this case. The deproteinization treatment, though, is not limited to these methods, and can be accomplished by gel filtration or any other standard deproteinization treatment.

If needed, another adsorption treatment can also be performed after the above-mentioned deproteinization treatment. An example of a favorable treatment method is to

subject the colorant extract that has undergone deproteinization to an adsorption treatment as necessary, then perform an acid treatment, and finally subject the treated colorant extract thus obtained to membrane separation. The membrane separation treatment here is preferably reverse osmosis or ultrafiltration, with treatment by a reverse osmosis membrane being particularly favorable. This membrane separation is preferably performed using a membrane whose molecular weight cut off is 2000 to 4000, and preferably close to 3000.

The aroma component originating in the Brassicaceae plant, which is the source of the pungent or unpleasant odor, has been effectively removed from the Brassicaceae plant colorant of the present invention obtained as above, so the present invention provides a Brassicaceae plant colorant that is either odorless or has only a faint odor, with the odor having been reduced to the extent that the addition of the colorant to a foodstuff will have little adverse effect on the flavor thereof. Also, the Brassicaceae plant colorant of the present invention obtained by the above method undergoes little change over time, known as the "return smell," as a result of heating or long-term storage. The reason for this is believed to be that the precursor of the aroma component capable of giving off a pungent or unpleasant odor is decomposed or removed by the above preparation method of the present invention, although this theory has not been proven.

A colorant formulation can be prepared in the form of a solution by dissolving or dispersing (emulsifying) the

Brassicaceae plant colorant of the present invention in water, an alcohol such as ethanol or propylene glycol, or another solvent, or in a dry form such as a powder, granules, tablets, or pills. A solution form is preferred.

5 Therefore, the present invention also provides a colorant formulation containing the above-mentioned Brassicaceae plant colorant.

This colorant formulation may be composed of just the Brassicaceae plant colorant of the present invention, or
10 carriers and various additives that can be used in foods may also be contained in addition to the above-mentioned Brassicaceae plant colorant.

Specific examples of these carriers and additives include dextrin, lactose, and powdered syrup, as well as
15 preservatives (such as sodium acetate and protamine), stabilizers (such as sodium phosphate and sodium metaphosphate), antioxidants (such as rutin and ascorbic acid), and other such food additives normally used with colorants and colorant formulations.

20 When the colorant formulation of the present invention contains any of various carriers, additives, and so forth, there are no particular restrictions on the proportion in which the above-mentioned Brassicaceae plant colorant is contained in the colorant formulation, but the amount is
25 usually from 1 to 90 wt%, and preferably from 10 to 60 wt%.

The colorant formulation of the present invention is useful as a red or reddish-violet color in foods, drugs, quasi drugs, cosmetics, feed, and so forth, and particularly as a natural color.

There are no particular restrictions on the food to which the colorant formulation of the present invention can be applied, as long as it is dyed, or has coloring, but examples include ice cream, ice milk, lacto-ice, sherbet, ice candy, and other such frozen concoctions; milk beverages, lactobacillus beverages, fruit juice-containing soft drinks, carbonated beverages, fruit juice beverages, powdered beverages, and other such beverages; custard pudding, milk pudding, fruit juice-containing pudding, and other such puddings; jellies, Bavarian cream, yogurt, and other such desserts; chewing gum, bubble gum, and other such gums (stick gum and sugar-coated gum granules); marble chocolate and other such coated chocolates, as well as strawberry chocolate, blueberry chocolate, melon chocolate, and other flavored chocolates, and other such chocolates; hard candy (including bon bons, butterballs, and marbles), soft candy (including caramel, nougat, gummy candy, and marshmallow), drops, taffy, and other such candies; hard biscuits, cookies, *okaki* (sliced and dried glutinous rice), *senbei* (sliced and dried non-glutinous rice), and other such baked snacks; *asazuke* (fresh vegetables preserved with salt or malt), soy sauce pickles, salt pickles, *miso* pickles, *kasuzuke* (rice bran pickles), malt pickles, sugar pickles, vinegar pickles, mustard pickles, *moromizuke* (unrefined *sake* pickles), plum pickles, *fukujinzuke* (sliced vegetables pickled in soy sauce and dyed red), *shibazuke* (assorted vegetables hashed and pickled in salt), ginger pickles, kimchee, plum vinegar pickles, and other such pickles; vinaigrette dressings, non-oil dressings, ketchup, gravy, Worcester sauce, pork cutlet

- sauce, and other such sauces; strawberry jam, blueberry jam, marmalade, apple jam, apricot jam, preserves, and other such jams; red wine and other such fruit wines; candied cherries, apricots, applies, strawberries, and other such processed
5. fruits; ham, sausage, roast pork, and other such processed meats; fish meat ham, fish meat sausage, ground fish meat, boiled fish paste, *chikuwa* (tubular fish cakes), *hanpen* (a cake of pounded fish), *satsumaage* (fried fish cakes), *datemaki* (rolled omelets), whale bacon, and other ground
10. marine products; *udon* noodles, *hiyamugi* (cold *soba* noodles), *soumen* (vermicelli), *soba* (hot *soba* noodles), Chinese *soba* noodles, spaghetti, macaroni, *bifun* noodles, *harusame* noodles, won ton, and other such pastas; as well as various types of side dishes and processed food such as boiled fish
15. paste, wheat gluten bread, and *denbu* (mashed and seasoned fish).

The coloring of foods and beverages encompasses not only artificial coloring by adding a colorant to a food or beverage, but also a wide range of coloring through the use

20 of colorants already contained in the materials of the food or beverage, such as fruit juices.

In drugs, the present invention can be used, for example, as a color for various kinds of tablets, capsules, drinkable preparations, lozenges, gargles, and so forth; in

25 quasi drugs, as a color for dentifrice, breath fresheners, mouthwashes, and so forth; in cosmetics, as a color for skin lotions, lipsticks, sun blocks, makeup, and so forth; and it can be used in feeds, such as cat food, dog food, fish food, and other such pet food, as aquaculture feed, and so forth.

The present invention encompasses the following aspects.

(a) A method for purification of a Brassicaceae plant colorant, characterized in that an adsorption-treated Brassicaceae plant colorant extract is subjected to at least one type of treatment selected from the group consisting of adsorption, ion exchange, pH adjustment, extraction, and membrane separation.

(b) A method for purification of a Brassicaceae plant colorant, characterized in that an adsorption-treated Brassicaceae plant colorant extract is subjected to membrane separation after undergoing a deproteinization treatment.

(c) The method for purification of a Brassicaceae plant colorant according to (b) above, wherein the deproteinization is at least one type of treatment selected from the group consisting of ion exchange, extraction, membrane separation, and gel filtration.

(d) The method for purification of a Brassicaceae plant colorant according to (b) above, wherein pH adjustment is performed prior to the membrane separation.

(e) A method for deodorizing a Brassicaceae plant colorant, characterized in that an adsorption-treated Brassicaceae plant colorant extract is subjected to at least one type of treatment selected from the group consisting of adsorption, ion exchange, pH adjustment, extraction, and membrane separation.

(f) A method for deodorizing a Brassicaceae plant colorant, characterized in that an adsorption-treated Brassicaceae plant colorant extract is subjected to membrane separation after undergoing a deproteinization treatment.

(g) The method for deodorizing a Brassicaceae plant colorant according to (e) above, wherein the deproteinization is at least one type of treatment selected from the group consisting of ion exchange, extraction,
 5 membrane separation, and gel filtration.

(h) The method for deodorizing a Brassicaceae plant colorant according to (e) above, wherein pH adjustment is performed prior to the membrane separation.

(i) An use of a Brassicaceae plant colorant as a food
 10 color, in which the concentration of aroma component contained therein is no more than 100 ppm when the color value $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ is 80.

(j) An use of the Brassicaceae plant colorant as a food color according to (i) above, in which the aroma component
 15 is at least one type selected from the group consisting of dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide, 3-butenenitrile, 4-pentenitrile, 3-phenylpropanenitrile, 4-(methylthio)butanenitrile, 5-(methylthio)pentanenitrile, hexanol, 2-hexenal, *cis*-3-hexenal, 4-vinylphenol,
 20 phenylacetaldehyde, and acetic acid.

(k) An use of a Brassicaceae plant colorant as a food color, in which the total concentration of dimethyl disulfide and/or dimethyl trisulfide contained therein is no more than 0.1 ppm when the color value $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ is 80.

25 (l) An use of a Brassicaceae plant colorant as a food color, in which the total concentration of dimethyl disulfide and/or dimethyl trisulfide contained therein is no more than 0.1 ppm and the concentrations of 3-butenenitrile, 4-pentenitrile, 3-phenylpropanenitrile,

4-(methylthio)butanenitrile, 5-(methylthio)pentanenitrile, hexanol, 2-hexenal, *cis*-3-hexenal, 4-vinylphenol, phenylacetaldehyde, and acetic acid contained therein are each no more than 1 ppm when the color value $E_{1\text{cm}}^{10\%}$ is 80.

5

Examples

The present invention will now be described in detail through examples and comparative examples, but the present
10 invention is not limited in any way by these examples.

Comparative Example 1

10 kg of crushed fresh leaves of red cabbage (Brassicaceae plant) were put in 20 L of acidic water that
15 had been adjusted to a pH of 2 with sulfuric acid, and this was allowed to stand overnight at room temperature to extract the colorant. A filtration auxiliary and diatomaceous earth were added to the colorant extract thus obtained, and suction filtration was performed, which
20 yielded approximately 25 L of Brassicaceae plant colorant extract as the filtrate. The colorant component was adsorbed from this extract with Amberlite XAD-7 (trademark of Organo), a synthetic adsorption resin (amount of resin: 1.5 L, SV = 1), and this resin was thoroughly washed with
25 5 L of water, after which the red cabbage colorant was eluted out with a 60% ethanol aqueous solution, and this eluate was obtained as an adsorption-treated Brassicaceae plant colorant extract (5 L : a primary-purified colorant extract). This adsorption-treated extract was concentrated

under reduced pressure to obtain 90 g of colorant extract whose color value $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ was 200. 90 g of water and 45 g of ethanol were added to this 90g of concentrated extract to prepare 225 g of a red cabbage colorant formulation whose color value $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ was 80. When sniffed, this colorant formulation had the pungent odor characteristic of red cabbage.

Example 1 Brassicaceae plant (red cabbage) colorant formulation (solution)

4.8 L of a primary-purified colorant extract (adsorption-treated Brassicaceae plant colorant extract) obtained by the same method as in Comparative Example 1 was treated at 20°C and 3.5 kg/cm² with an ultrafiltration membrane (AHP-2013 Membrane, trademark of Asahi Chemical; molecular weight cut off: 50,000) (membrane separation treatment). The treated extract thus obtained was then adjusted to a pH of 2.0 with sulfuric acid, the product of which was stirred for 30 minutes at a temperature of 40 to 80°C (acid treatment). 5 L of water was then added to this acid-treated extract to perform a reverse osmosis membrane treatment (NTR-7250 Membrane, trademark of Nitto Denko, molecular weight cut off: about 3000), which gave 1 L of membrane-treated extract (membrane separation treatment).

The aroma component and impurities in the red cabbage were removed as filtrate here, and the purified and deodorized colorant component was concentrated as the residue. This residue was concentrated under reduced pressure to obtain 80 g of concentrate that had been significantly deodorized and

purified and had a color value $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ of 200. 80 g of water and 40 g of ethanol were added to 80 g of this concentrate to prepare 200 g of a red cabbage colorant formulation whose color value $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ was 80. This colorant was completely
5 odorless.

Example 2 Brassicaceae plant (red cabbage) colorant formulation (solid)

60 g of water and 15 g of dextrin were added to 32 g of
10 a colorant extract that had been significantly deodorized and purified and had a color value $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ of 200, which had been prepared by the same method as in Example 1. This product was spray-dried to prepare 25 g of a red cabbage colorant powder formulation whose color value $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ was 250.
15 This colorant was odorless.

Example 3 GC-MS measurement

The amounts of aroma components contained in the red cabbage colorant formulation manufactured in Comparative
20 Example 1 (comparative product) and the red cabbage colorant formulation manufactured in Example 1 (present invention product) were compared with a gas chromatography - mass spectrometer (GC-MS). Specifically, 10 g of each colorant (color value $E^{10\%}_{1\text{cm}} = 80$) was extracted with 200 mL of
25 diethyl ether containing 3 ppm an internal standard substance (IS: 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)). This diethyl ether solution was then dried by evaporation, and the concentrate thus obtained was put in a gas

chromatography - mass spectrometer (GC-MS) to measure the amount of aroma component.

GC-MS measurement conditions

5 GC/MS: Hewlett-Packard 5973 Mass Selective Detector
Column: DB-WAX made by J&W (0.25 mm x 60 m)
Temperature: inlet 250°C, interface 230°C,
column temperature 50°C (2 min.) -220°C,
elevation rate 3°C/min.
10 Split ratio: 70:1
Ionization electrode: 70 eV

The results are shown in Fig. 1. As indicated in Fig. 1A, the total ion chromatogram of the red cabbage colorant
15 formulation of Example 1 (present invention product) indicated that the aroma components other than the internal standard substance accounted for only a tiny amount (5 ppm or less). In contrast, as shown in Fig. 1B, many volatile
aroma components were found to be contained (approximately
20 320 ppm) in the red cabbage colorant formulation of Comparative Example 1 (comparative product). These results were in agreement with the above-mentioned fact that the
colorant formulation of Comparative Example 1 had a strong
smell of vegetables or pickles, characteristic of red
25 cabbage, whereas the colorant formulation of Example 1 was odorless.

In Fig. 1B, ① is the peak for 4-pentenitrile, ② is the peak for acetic acid, ③ is the peak for 5-(methylthio)pentanenitrile, ④ is the peak for

3-phenylpropanenitrile, and IS is the peak for BHT, which was used as the internal standard substance.

Example 4 Flavor evaluation and storage test

- 5 The red cabbage colorant formulation of Comparative Example 1 (comparative product) and the red cabbage colorant formulation of Example 1 (present invention product) were evaluated for their flavor immediately after manufacture, and their flavor after storage for between 15 and 30 days at 10 5°C, 25°C, or 38°C, by a panel of ten well-trained flavorists. Also, a beverage-type solution (color value $E^{10\%}_{1\text{cm}} = 0.04$, Brix. 10°, 0.2% citric acid aqueous solution, no flavoring added) was prepared using each of the colorant formulations, and the flavor of each solution immediately after 15 preparation and after storage were comparatively evaluated in the same manner as above, the results of which are given in Table 1.

Table 1

			Immediately after preparation	After being stored 15 days	After being stored 30 days
C.E.1	Formulation	5°C	C	C	D
		25°C	C	D	E
		38°C	C	E	E
	Beverage	5°C	B	B	B
		25°C	B	C	C
		38°C	B	D	D
Ex.1	Formulation	5°C	A	A	A
		25°C	A	A	A
		38°C	A	A	A
	Beverage	5°C	A	A	A
		25°C	A	A	A
		38°C	A	A	A

[C. E.: Comparative Example]

Evaluation criteria:

- A: no odor perceived whatsoever
- B: very slight odor
- C: has odor
- 5 D: strong odor
- E: extremely strong odor

As can be seen from the results for immediately after preparation in Table 1, the odor of the product of the present invention was significantly reduced as compared to that of the comparative product, and the former was deemed to be a substantially odorless colorant. Furthermore, the flavor of the comparative product grew steadily stronger as the storage duration lengthened from 15 to 30 days, whereas the present invention product underwent little change over time, and remained in the same odorless state as immediately after its preparation. This suggests not only that the Brassicaceae plant colorant (red cabbage colorant) of the present invention, manufactured by the method in Example 1, does not itself contain any aroma components that give off an odor, or contains almost none, but also that no impurities that would be precursors of these aroma components are contained, either.

25 Example 5

10 kg of pulverized beet (Brassicaceae plant) was put in 20 L of acidic water that had been adjusted to a pH of 2 with sulfuric acid, and this was allowed to stand overnight at room temperature, and the heated at 40°C. A filtration

auxiliary and diatomaceous earth were added to the colorant extract thus obtained, and suction filtration was performed, which yielded approximately 25 L of Brassicaceae plant colorant extract as the filtrate. The colorant component
5 was adsorbed from this extract with Amberlite XAD-7 (trademark of Organo), a synthetic adsorption resin (amount of resin: 1.5 L, SV = 1), and this resin was thoroughly washed with 5 L of water, after which the beet colorant was eluted out with a 60% ethanol aqueous solution, and this
10 eluate was obtained as an adsorption-treated Brassicaceae plant colorant extract (5 L : a primary-purified colorant extract).

5L of this primary-purified colorant extract (adsorption-treated Brassicaceae plant colorant extract) was
15 treated in the same manner as in Example 1 to obtain 80 g of colorant extract whose color value $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ was 200. 80 g of water and 40 g of ethanol were added to this 80g of concentrated extract to prepare 200 g of a beet colorant formulation whose color value $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ was 80. This colorant
20 formulation was completely odorless.

Example 6 GC-MS measurement

The amount of aroma component contained in the beet colorant formulation prepared in Example 5 (present
25 invention product) was measured with a gas chromatography - mass spectrometer (GC-MS) in the same manner as in Example 3. For the sake of comparison, the amount of aroma components contained in a conventional beet colorant formulation was similarly measured.

The results are shown in Fig. 2. As indicated in Fig. 2A, the total ion chromatogram of the beet colorant formulation prepared in Example 5 (present invention product) revealed the component other than the internal standard substance to be a tiny amount (5 ppm or less). In contrast, as shown in Fig. 2B, many volatile aroma components were found to be contained (approximately 450 ppm) in the conventional beet colorant formulation. These results were in agreement with the above-mentioned fact that the conventional beet colorant formulation had a strong smell of vegetables or pickles characteristic of beet, whereas the colorant formulation of Example 5 was odorless. In Fig. 2B, ① is the peak for hexanol, ② is the peak for *cis*-3-hexenal, ③ is the peak for acetic acid, ④ is the peak for 4-vinylphenol, and IS is the peak for BHT, which was used as the internal standard substance.

INDUSTRIAL APPLICABILITY

The Brassicaceae plant colorant of the present invention is highly purified, and as a result, either has none of the unpleasant or pungent odor that comes from the aroma components contained in the Brassicaceae plant used as a raw material, or has had this odor significantly reduced to the point of being an odorless or low-odor colorant. Furthermore, the change over time such as return smell in the Brassicaceae plant colorant caused by heating or long-term storage is significantly reduced. Accordingly, when the colorant of the present invention, or a colorant

formulation containing said colorant, is used to color a beverage or other foodstuff, a drug, a quasi drug, a cosmetic, feed, or the like, the product will be unaffected by the smell of the aroma components characteristic of a

5 Brassicaceae plant colorant, allowing a product with a better flavor to be manufactured.

CLAIMS

1. A Brassicaceae plant colorant, in which the concentration of aroma component contained therein is no more than 100 ppm when the color value $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ is 80.

2. A Brassicaceae plant colorant, in which the concentration of aroma component contained therein is no more than 50 ppm when the color value $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ is 80.

3. A Brassicaceae plant colorant, in which the concentration of aroma component contained therein is no more than 20 ppm when the color value $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ is 80.

4. The Brassicaceae plant colorant according to Claim 1, wherein the aroma component is at least one component selected from the group consisting of dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide, 3-butenenitrile, 4-pentenitrile, 3-phenylpropanenitrile, 4-(methylthio)butanenitrile, 5-(methylthio)pentanenitrile, hexanol, 2-hexenal, *cis*-3-hexenal, 4-vinylphenol, phenylacetaldehyde, and acetic acid.

5. A Brassicaceae plant colorant, wherein the total concentration of dimethyl disulfide and/or dimethyl trisulfide contained therein is no more than 0.1 ppm when the color value $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ is 80.

6. The Brassicaceae plant colorant according to Claim 5, wherein the concentrations of the 3-butenenitrile, 4-pentenitrile, 3-phenylpropanenitrile, 4-(methylthio)butanenitrile, 5-(methylthio)pentanenitrile, 5 hexanol, 2-hexenal, *cis*-3-hexenal, 4-vinylphenol, phenylacetaldehyde, and acetic acid contained therein are each no more than 1 ppm when the color value $E_{1\text{cm}}^{10\%}$ is 80.

7. The Brassicaceae plant colorant according to Claim 10 1, wherein the colorant from a Brassicaceae plant is at least one colorant selected from the group consisting of colorants originating in red cabbage, beets, radish, horseradish, black radish, red turnip, kale, broccoli, cauliflower, baby cabbage, kohlrabi, black mustard, 15 ornamental kale, and leaf mustard.

8. A Brassicaceae plant colorant formulation, containing the Brassicaceae plant colorant of Claim 1.

20 9. The Brassicaceae plant colorant formulation according to Claim 8, which is in the form of a solution.

10. The Brassicaceae plant colorant formulation according to Claim 8, wherein the Brassicaceae plant 25 colorant of Claim 1 is contained in a proportion of 1 to 90 wt%.

11. A method for preparing a Brassicaceae plant colorant that is odorless or has only a faint odor, wherein

an adsorption-treated Brassicaceae plant colorant extract is subjected to at least one treatment selected from the group consisting of adsorption, ion exchange, acid treatment, and membrane separation.

5

12. The method for preparing a Brassicaceae plant colorant according to Claim 11, wherein the Brassicaceae plant colorant extract is obtained either by extracting while a Brassicaceae plant is finely sliced in an acidic
10 extraction solvent, or by putting a finely sliced Brassicaceae plant in an acidic extraction solvent and extracting by soaking.

13. The method for preparing a Brassicaceae plant
15 colorant according to Claim 12, wherein the pH of the acidic extraction solvent is from 1 to 4.

14. The method for preparing a Brassicaceae plant colorant according to Claim 12, wherein the Brassicaceae
20 plant colorant extract is obtained by soaking a Brassicaceae plant in an acidic extraction solvent, and then performing a heating treatment.

15. The method for preparing a Brassicaceae plant
25 colorant according to Claim 11, wherein the acid treatment involves the use of an acid used as a food additive.

16. The method for preparing a Brassicaceae plant colorant according to Claim 11, wherein the acid treatment

involves the use of at least one inorganic acid selected from the group consisting of sulfuric acid, hydrochloric acid, phosphoric acid, and nitric acid.

5 17. The method for preparing a Brassicaceae plant colorant according to Claim 11, wherein the acid treatment essentially consists of exposing a Brassicaceae plant colorant extract that has undergone an adsorption treatment or any of various other treatments to a pH of 1 to 4.

10 18. The method for preparing a Brassicaceae plant colorant according to Claim 11, wherein the membrane separation is at least one treatment selected from the group consisting of membrane filtering, ultrafiltration, reverse
15 osmosis, electrolysis, ion selective membrane treatment, and ion exchange.

19. A method for preparing a Brassicaceae plant colorant that is odorless or has only a faint odor, wherein
20 an adsorption-treated Brassicaceae plant colorant extract is subjected to membrane separation after undergoing a deproteinization treatment.

20. The method for preparing a Brassicaceae plant
25 colorant according to Claim 19, wherein the membrane separation is at least one treatment selected from reverse osmosis and ultrafiltration.

21. The method for preparing a Brassicaceae plant colorant according to Claim 19, wherein the membrane separation makes use of a membrane whose molecular weight cut off is from 2000 to 4000.

5

22. The method for preparing a Brassicaceae plant colorant according to Claim 19, wherein the deproteinization treatment is at least one treatment selected from the group consisting of ion exchange, extraction, membrane separation, and gel filtration.

10

23. The method for preparing a Brassicaceae plant colorant according to Claim 22, wherein the membrane separation performed as the deproteinization treatment makes use of a membrane whose molecular weight cut off is from 10^4 to 10^6 .

15

24. The method for preparing a Brassicaceae plant colorant according to Claim 19, wherein an acid treatment is performed prior to the membrane separation.

20

ABSTRACT

A colorant of a plant belonging to the family
5 *Brassicaceae* which has no or significantly reduced smell
originating in the *Brassicaceae* plant, a colorant
formulation containing this colorant, and a process for
producing the odorless or almost odorless colorant of the
10 *Brassicaceae* plant. This colorant can be prepared by
treating an adsorption-treated *Brassicaceae* plant colorant
extract by at least one method selected from among
adsorption, ion exchange, acid treatment, and membrane
separation to thereby give an aroma component concentration
of 100 ppm or less in case where the color value $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ is 80.